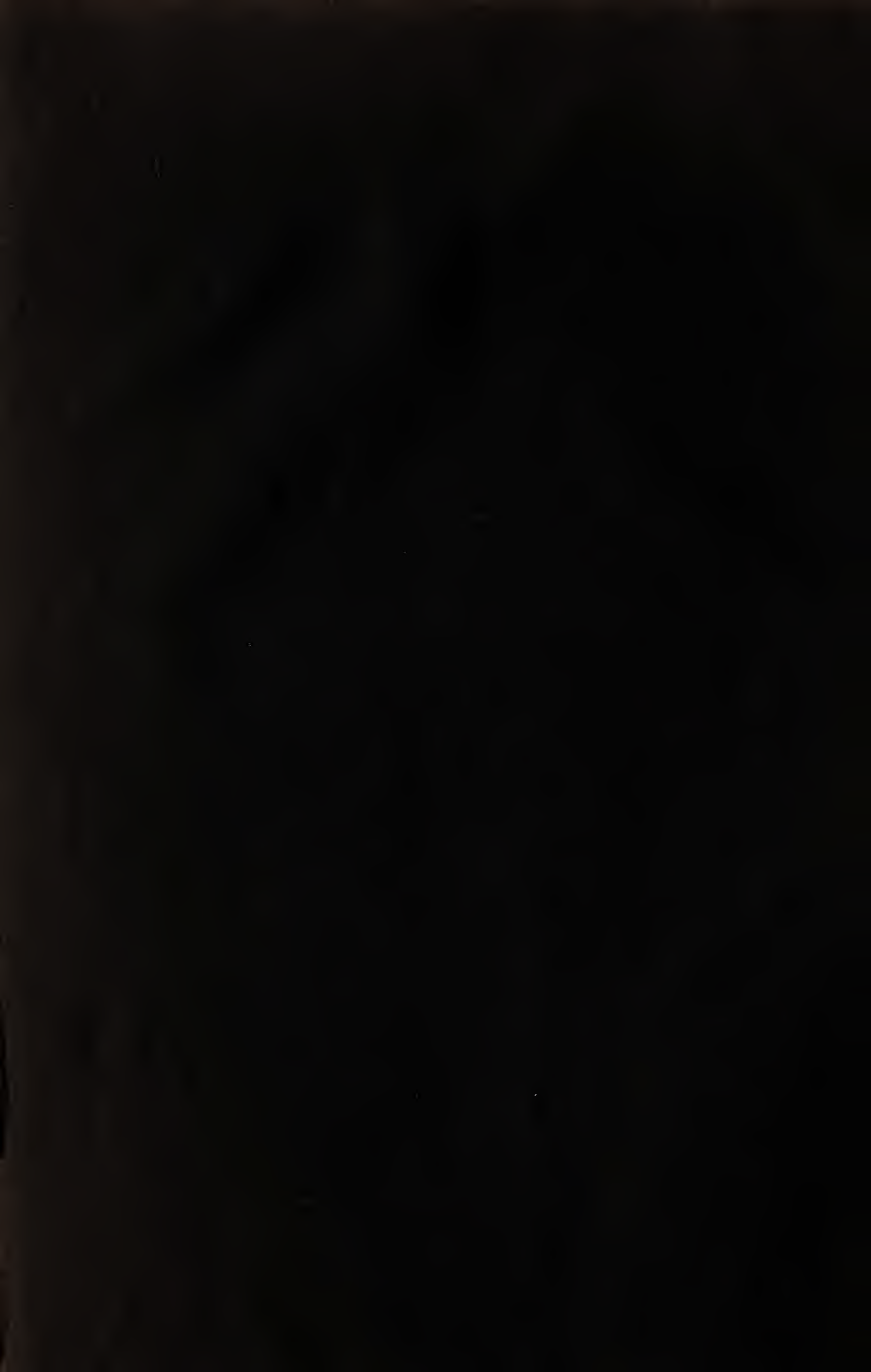
Abegg's Handbuch der
Anorganischen Chemie IV. 1.

Erste Hälfte











Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. **E. Abel**, Wien; Prof. Dr. **F. B. Ahrens** †; Prof. Dr. **E. Baur**, Zürich; Prof. Dr. **G. Bodländer** †; Prof. Dr. **J. v. Braun**, Frankfurt (Main); Prof. Dr. **B. Brauner**, Prag; Dr. **J. F. Brislee**, Liverpool; Dr. **A. Chilesotti**, Brescia; Prof. Dr. **E. Cohen**, Utrecht; Dr. **H. M. Dawson**, Leeds; Prof. Dr. **F. G. Donnan**, London; Prof. Dr. **K. Drucker**, Leipzig; Prof. Dr. **H. Großmann**, Berlin; Dr. **F. Halla**, Wien; Prof. Dr. **W. Herz**, Breslau; Prof. Dr. **W. Hinrichsen** †; Dr. **R. Jacoby**, Berlin; Prof. Dr. **A. Kötz**, Göttingen; Prof. Dr. **A. Kurtenacker**, Brünn; Prof. Dr. **H. Ley**, Münster; Prof. Dr. **A. Lottermoser**, Dresden; Prof. Dr. **W. Marckwald**, Berlin; Prof. Dr. **Julius Meyer**, Breslau; Prof. Dr. **R. J. Meyer**, Berlin; Prof. Dr. **A. Miolati**, Padua; Dr. **M. Mugdan**, München; Prof. Dr. **W. Palmaer**, Stockholm; Dr. **H. Pick**, Aussig a. E.; Prof. Dr. **P. Rohland** †; Prof. Dr. **A. Rosenheim**, Berlin; Dr. **G. Rudorf**, London; Prof. Dr. **F. Ruß**, Wien; Prof. Dr. **O. Sackur** †; Dr. **R. Schaller**, Jena; Prof. Dr. **R. Schenck**, Münster; Dr. **P. Schoenmaker**, Zaandam; Dr. **A. Schulze**, Berlin; Prof. Dr. **H. v. Steinwehr**, Berlin; Prof. Dr. **P. Walden**, Rostock; Prof. Dr. **J. Walker**, Edinburgh; Prof. Dr. **F. Weigert**, Leipzig; Dr. **H. Wohlwill** †

herausgegeben von

Dr. R. Abegg
weiland Professor an der Universität und der Technischen Hochschule zu Breslau

Dr. Fr. Auerbach und **Dr. I. Koppel**

weiland Regierungsrat, Mitglied des Reichs-Gesundheitsamts

a. o. Professor an der Universität zu Berlin

Vierter Band

Erste Abteilung, erste Hälfte

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1927

Die

Elemente der sechsten Gruppe

des periodischen Systems

Erste Hälfte

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Vierter Band

Erste Abteilung, erste Hälfte

Herausgegeben von

Dr. Fr. Auerbach
weiland Regierungsrat, Mitglied
des Reichs-Gesundheitsamts

und

Dr. I. Koppel
a. o. Professor an der Universität
zu Berlin

Mit 61 Figuren im Text und auf einer Tafel

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1927

Printed in Germany.

Vorwort.

Als Friedrich Auerbach im August 1925 seinen Freunden und seinem Werk jäh entrissen wurde, war die Arbeit an diesem Bande bereits weit vorgeschritten. Im Reindruck lagen vor die Bogen 1—7; in Fahnenkorrekturen waren vorhanden die Bogen 8—27 (S. 113—426) und 37 (S. 586) bis 59 (S. 941). Wenn trotzdem noch 1 1/2 Jahre bis zur Fertigstellung vergangen sind, so war diese Verzögerung darin begründet, daß die noch fehlenden Teile sehr verspätet einliefen, daß manche Abschnitte ganz neu bearbeitet werden mußten und daß auch in den Korrekturfahnen, deren Satz zum Teil mehrere Jahre zurücklag, vielfach erhebliche Änderungen und Ergänzungen anzubringen waren.

Die Geschichte dieses Bandes ist ein durch zwei Jahrzehnte geführter erbitterter Kampf mit dem umfangreichen und immer weiter anschwellenden Stoff und seinen sachlichen Schwierigkeiten, mit den die wissenschaftliche Arbeit einschränkenden Zeitverhältnissen und nicht zuletzt mit der Unpünktlichkeit früherer Mitarbeiter, die zum Teil durch ein übergroßes Pflichtgefühl hervorgerufen war. Unter diesen Umständen gebührt besonderer Dank allen Herren, die ihre Beiträge pünktlich abgeliefert und dann mehrfach mit größter Geduld umgearbeitet und ergänzt haben. Auch den Herren, die durch kleinere Beiträge über ihr Sondergebiet, durch Prüfung einzelner Abschnitte usw. zur Vollendung dieses Bandes beigetragen haben, möchte ich für ihre Hilfe herzlichst danken.

Der früher in diesem Handbuch durchgeführte Grundsatz, jede Gruppe des Periodischen Systemes in einem Bande zu behandeln, läßt sich aus verschiedenen Gründen nicht mehr aufrechterhalten; es werden deswegen in Zukunft einzelne Elemente oder Gruppen verwandter Elemente in Einzelbänden herausgegeben werden, wodurch ein schnelleres Erscheinen der noch fehlenden Teile gesichert ist. Der die Edelgase behandelnde Band befindet sich bereits unter der Presse und wird voraussichtlich in vier Monaten erscheinen.

Berlin, im April 1927.

I. Koppel.

Inhalt.

Schwefel

Übersicht über die Elemente der 6. Gruppe.

O, S, Se, Te, Po; Cr, Mo, W, U.

Die sechste Gruppe des periodischen Systems der Elemente umfaßt zwei recht ungleiche Untergruppen. Zu der Hauptgruppe gehören Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, denen sich das chemisch noch wenig bekannte Polonium anschließt, zur Nebengruppe Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. Die Verschiedenheit der beiden Untergruppen jeder Gruppe nimmt ja von der vierten Gruppe an regelmäßig zu, bis sie in der achten Gruppe in dem Gegensatz zwischen den Edelgasen einerseits, den Triaden der Eisen-, Palladium- und Platinmetalle anderseits ihr Maximum erreicht. Im vorliegenden Falle ist der Unterschied dadurch begründet, daß nur die Glieder der Hauptgruppe sich nahe dem Ende der kleinen oder großen Perioden befinden, zwei Stellen von dem nächsten Edelgase entfernt:

O → F → Ne
S → Cl → Ar
Se → Br → Kr
Te → J → X
Po → — → Em

Dagegen stehen die Glieder der Nebengruppe nahe der Mitte der großen Perioden, und zwar an sechster Stelle von deren Anfang an gerechnet (wie O und S an sechster Stelle vom Beginn der kleinen Perioden); Wolfram allerdings nimmt nicht den 6. sondern den 20. Platz der 32-gliedrigen Periode ein, weil sich die seltenen Erdmetalle dazwischen schieben.

Nach unserer heutigen Auffassung erklären sich die Eigenschaften der Elemente der Hauptgruppe O, S, Se, Te durch das Bestreben, durch Aufnahme zweier Elektronen die stabile und symmetrische Elektronenkonfiguration der nächsten Edelgase nachzubilden: sie sind ausgesprochen negativ zweiwertig. Anderseits enthalten sie nach den Überlegungen von Niels Bohr in der jeweils äußersten Elektronengruppe (mit der für die einzelnen Perioden höchsten Hauptquantenzahl) wahrscheinlich 6 Elektronen, die also leichter abspaltbar sind als die übrigen: dem entspricht die positive Maximalvalenz 6 von S, Se und Te.

Dagegen befinden sich die Elemente der Nebengruppe Cr, Mo, W, U an solchen Stellen der großen Perioden, bei denen die gegenüber den vorangehenden Elementen neu hinzugekommenen Elektronen nicht in den äußersten Bahnen verblieben, sondern zur teilweisen Auffüllung weiter innen rotierender, niederquantiger Elektronengruppen benutzt worden sind. Wegen der geringen Unterschiede der Energie, mit der diese letzten Elektronen aufgenommen worden sind, ist die Zahl der leicht ablösbaren Elektronen nicht scharf abge-

grenzt, scheint aber mit 6 ihr Maximum zu erreichen, so daß dem Cr, Mo, W und U positive maximale Sechswertigkeit eigen ist (wenn man von der in ihrer Konstitution noch nicht ganz geklärten Überchromsäure absieht). Durch Aufnahme weniger weiterer Elektronen kann bei diesen Elementen Edelgas-Ähnlichkeit nicht erreicht werden, so daß negative Valenzbetätigung ausgeschlossen ist.

Die Ähnlichkeit zwischen den Elementen der Haupt- und der Nebengruppe tritt nur in der höchsten Oxydationsstufe CrO_4'' usw. hervor (entsprechend wie zwischen Mangan und den Halogenen); sie erstreckt sich nicht auf die niederen Oxydationsstufen und verschwindet völlig bei den einfachen Körpern. Daher mögen nun die Untergruppen für sich betrachtet werden.

Hauptgruppe O, S, Se, Te, Po.

Diese Elemente liegen in der Atomvolumenkurve von Lothar Meyer auf den aufsteigenden Ästen: dem entspricht ihre nichtmetallische Natur, ihre leichte Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, Eigenschaften, die aber von Periode zu Periode abnehmen:

	O	S	Se	Te
Schmelzpunkt:	— 218°	+ 112,8°	217°	452°
Siedepunkt:	— 183°	+ 444,5°	668°	1390°

Wie stets nimmt das erste Glied der Gruppe, das „typische“ im Sinne von Mendelejew, eine gewisse Sonderstellung ein. Die Ursache dafür ist wohl darin zu suchen, daß beim Sauerstoff und den anderen Elementen der gleichen Reihe die einzige abgeschlossene Elektronengruppe, die einquantige, nur zwei Elektronen umfaßt. Der Sprung von O zu S ist in allen Eigenschaften der größte, der von S zu Se der kleinste, während Se und Te wieder etwas größere Abweichungen voneinander zeigen.

Der Übergang zu den Metallen deutet sich bei Se und Te in den sogenannten metallischen Modifikationen dieser beiden Elemente an, bei denen jedoch der metallische Charakter in optischen und elektrischen Eigenschaften nur wenig ausgeprägt erscheint. Paramagnetismus kommt nur dem Sauerstoff zu, was auf geringere Symmetrie seiner Atomstruktur schließen läßt.

S, Se und Te sind sowohl in elementarer Form wie auch in gewissen analogen Verbindungen zweifellos isomorph. Sie zeichnen sich sämtlich durch das Vorkommen einer ganzen Reihe polymorpher Modifikationen aus wie auch in Gasform bei ihnen und beim Sauerstoff mehrere polymere Molekelarten bekannt sind.

Chemisch am meisten hervortretend ist die negative Zweiwertigkeit dieser Elemente, ihr Bestreben, anderen, positiveren Atomen zwei (oder 2×1) Elektronen zu entreißen. Da der Sauerstoff wahrscheinlich nächst dem Fluor das negativste Element ist, so verbindet er sich auf diese Weise mit allen Elementen außer dem Fluor und den indifferenten (weil an Elektronen gesättigten und stabilen) Edelgasen. Vom Sauerstoff zum Tellur stuft sich die Elektronenaffinität allmählich ab; aber auch das Tellur verbindet sich noch mit vielen Metallen unter starker Energieabgabe.

Von den Wasserstoffverbindungen OH_2, SH_2, SeH_2, TeH_2 ist Wasser die beständigste, TeH_2 die unbeständigste (für den zahlenmäßigen Vergleich ist zu berücksichtigen, daß SeH_2 und TeH_2 beim Zerfall festes Se und Te

ergeben, so daß deren hohe Verdampfungsarbeit gewonnen wird). Auch die elektrolytische Dissoziation in wässeriger Lösung steigt von OH_2 bis zu TeH_2 an. Beide Erscheinungen sind nach W. Kossel auf das mit dem Atomgewicht steigende Atomvolumen der Glieder der Untergruppe zurückzuführen.

Gegenüber negativeren Atomen oder Atomgruppen betätigen sich diese Elemente mit wechselnder Valenzzahl, 2, 4 bis höchstens 6. Da der Sauerstoff zu den negativsten Elementen gehört, so käme er als elektronenabgebender Bestandteil höchstens gegenüber dem Fluor in Betracht; indessen scheinen auch solche „Sauerstofffluoride" nicht existenzfähig zu sein. Für S, Se, Te spielen die Rolle des negativen Partners hauptsächlich der Sauerstoff und die Halogene, ferner die Hydroxylgruppe und solche Atomgruppen, die wie CN in ihrer Elektronenaffinität den Halogenen nahe stehen. Die Hexafluoride SF_6, SeF_6, TeF_6 sind die deutlichsten Vertreter der positiven Sechswertigkeit dieser drei Grundstoffe und zeigen gleichzeitig durch ihre Ähnlichkeit deren weitgehende Analogie. Die vierwertigen und sechswertigen Sauerstoffverbindungen bilden in ihren Hydraten ausgesprochene Säuren. Dabei nimmt mit steigendem Atomgewicht die Neigung zur Komplexbildung zu, die bei der tellurigen Säure und Tellursäure besonders ausgeprägt ist. Wie sein Nachbar im periodischen System, das Jod, tritt auch das Tellur als Zentralatom von komplexen Iso- oder Heteropolysäuren auf, die sich für das sechswertige Tellur von der Grundform TeO_6H_6 ableiten und die Koordinationszahl 6 aufweisen.

Die einfachen Sulfate, Selenate und Tellurate von der Form R_2SO_4 usw. zeigen teils durch Isomorphiebeziehungen, teils wenigstens durch analogen Kristallwassergehalt Ähnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Elemente der Nebengruppe R_2CrO_4, R_2MoO_4, R_2WO_4.

Nebengruppe Cr, Mo, W, U.

Diese Elemente liegen in der Atomvolumenkurve von Lothar Meyer auf den absteigenden Ästen, kurz vor dem Minimum. Dem entspricht hohe Dichte, hoher Schmelzpunkt, geringe Flüchtigkeit, metallischer Charakter, aber geringe Dehnbarkeit:

	Cr	Mo	W	U
Dichte:	7	10	>19	19
Schmelzpunkt:	1550^0	2500^0	3300^0	1850^0

Sie zeigen nicht nur zahlreiche Analogien untereinander, sondern auch manche Ähnlichkeiten mit ihren linken und rechten Nachbarn im System z. B. das Chrom mit Vanadin und Mangan; dies erklärt sich nach der derzeitigen Auffassung der Atomstruktur dadurch, daß bei ihrem Aufbau, wie oben erwähnt, zuletzt innere Elektronengruppen vervollständigt, die für die chemischen Eigenschaften maßgebenden äußersten Elektronengruppen aber nur wenig verändert worden sind. Im Zusammenhang damit steht die Mannigfaltigkeit der Verbindungsformen. Anscheinend ist die Ablösungsarbeit für die zuletzt aufgenommenen 6 Elektronen nur wenig verschieden, so daß diese Elemente 2-, 3-, 4-, 5- und 6-wertig auftreten können (das Chrom in den Perchromaten wahrscheinlich auch 7-wertig). Überall ist die sechswertige Oxydationsstufe die beständigste; von den niederen zeichnet sich beim Chrom

die dreiwertige durch Beständigkeit aus, während beim Mo, W und U die Unterschiede zwischen den niederen Stufen nur gering sind.

Alle vier sind unedle Metalle. Uran zersetzt Wasser und verdünnte Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei Cr, Mo und W ist der unedle Charakter vielfach durch Passivitätserscheinungen verdeckt, zeigt sich jedoch in der Fähigkeit, Kupfer und Quecksilber aus ihren Salzlösungen abzuscheiden. Zahlenmäßige Werte für das elektrolytische Normalpotential lassen sich höchstens für das Chrom angeben ($Cr \mid Cr^{\cdot\cdot}\ {}_0\varepsilon_h = -0{,}6$ Volt), weil bei den übrigen Metallen einfache Ionen in Wasser nicht in meßbaren Konzentrationen vorzukommen scheinen. Vielmehr haben diese Ionen wie auch das Chromion starke Neigung zur Komplexbildung, wobei sowohl komplexe Kationen entstehen — z. B. $Cr(NH_3)_6^{\cdot\cdot\cdot}$, $UO_2^{\cdot\cdot}$ — als auch komplexe Anionen von Iso- und Heteropolysäuren.

An Isopolysäuren sind in ihren Salzen bekannt

beim Cr: $R_2Cr_2O_7$, $R_2Cr_3O_{10}$, $R_2Cr_4O_{13}$;

beim Mo: $R_2Mo_2O_7$, $R_2Mo_3O_{10}$, $R_6Mo_7O_{24}$ (oder $R_{10}Mo_{12}O_{41}$), $R_2Mo_4O_{13}$, $R_2Mo_8O_{25}$, $R_2Mo_{10}O_{31}$, $R_2Mo_{16}O_{49}$;

beim W: $R_2W_2O_7$, $R_2W_3O_{10}$, $R_2W_4O_{13}$ (oder $R_6H_4[H_2(W_2O_7)_6]$), $R_6W_7O_{24}$ (oder $R_{10}W_{12}O_{41}$), $R_2W_8O_{25}$ und wahrscheinlich noch einige andere Typen;

beim U: $R_2U_2O_7$, $R_2U_3O_{10}$, $R_2U_4O_{13}$, $R_2U_5O_{16}$, $R_2U_6O_{19}$.

Die Heteropolysäuren enthalten die Radikale MoO_4, Mo_2O_7, WO_4, W_2O_7 um mannigfach wechselnde Zentralatome gruppiert.

In der niedersten Oxydationsstufe, der zweiwertigen, zeigen alle vier Metalle basische Natur, die aber mit steigender Valenzbetätigung abnimmt, genau wie es in der siebenten Gruppe beim Mangan der Fall ist. $Cr^{II}(OH)_2$ ist eine Base, $Cr^{III}(OH)_3$ bereits amphoter, $Cr^{VI}O_4H_2$ eine ausgesprochene Säure: nach Kossel eine Folge der mit der zunehmenden positiven Ladung des Kernatoms steigenden Anziehung der Sauerstoff- und Abstoßung der Wasserstoffionen. Anderseits fällt in der sechswertigen Stufe der Säurecharakter vom Cr bis zum U ab — nach dieser Auffassung wohl eine Folge des wachsenden Atomvolumens und der damit verringerten elektrostatischen Anziehung auf die Sauerstoffionen. U^{VI} ist zwar in den Uranaten säurebildend, aber in den Uranylsalzen Bestandteil eines Kations $(UO_2)^{\cdot\cdot}$; dieses neigt allerdings zur Komplexbildung auch mit Anionen. Besonders deutlich erkennt man die Abstufung z. B. an den Oxychloriden, von denen CrO_2Cl_2 eine unverändert flüchtige, durch Wasser völlig zersetzliche Flüssigkeit vom Charakter eines Säurechlorides bildet, während UO_2Cl_2 ein kristallisiertes, hitzebeständiges Salz ist, das sowohl in geschmolzenem Zustande wie in seiner wässerigen Lösung den elektrischen Strom gut leitet; MoO_2Cl_2 und WO_2Cl_2 schieben sich mit ihren Eigenschaften zwischen diese beiden Stoffe ein.

Fr. Auerbach.

Sauerstoff. O.

Atomgewicht des Sauerstoffs.

O = 16,000.

1. Sauerstoff als Atomgewichtsbasis.

In Bd. II, 1, S. 9 dieses Handbuches hatte Brauner (1908) die Entwicklung der Frage geschildert, ob die relativen Werte der Atomgewichte auf den Wasserstoff oder auf den Sauerstoff als Basis zu beziehen seien. Diese Frage kann noch allgemeiner gestellt werden: Welches chemische Element ist als Grundlage zu wählen, auf welche die relativen Atomgewichte der anderen Elemente bezogen werden können. Für die Beantwortung kamen damals nur Zweckmäßigkeitsgründe, aber keine wissenschaftlich zwingenden Darlegungen in Betracht, und so konnte nach dem Vorschlage Brauners[6]) auch eine Entscheidung durch Abstimmung als berechtigt angesehen werden. Neben Wasserstoff und Sauerstoff ist gelegentlich auch das Silber[14]) und das Helium[27]) als Atomgewichtsbasis vorgeschlagen worden, doch kommen diese beiden Elemente nicht ernstlich in Betracht. Obwohl das Gewichtsverhältnis des Silbers zu mehreren andern Elementen sehr genau bestimmt worden ist, kann es doch nicht in die zentrale Stellung eintreten, die der Sauerstoff als solcher und als Bezugselement in der Wissenschaft einnimmt; die Beziehungen des Heliums zu anderen Elementen sind für diese Zwecke viel zu wenig bekannt. Daß der Wasserstoff das geringste Atomgewicht aller bisher bekannten Elemente besitzt, ist kein zureichender Grund, um diesen Stoff als Atomgewichtsbasis festzusetzen, zumal immerhin mit der Möglichkeit der Entdeckung von noch leichteren Elementen gerechnet werden kann. Auch die Hypothese von Prout und von Meinecke über den Aufbau der Elemente, die in abgeänderter und besser begründeter Form heute wieder auflebt, kann in ihrer ursprünglichen Darlegung nicht mehr zwingend für die Bevorzugung des Wasserstoffs geltend gemacht werden, zumal neben H auch noch Helium — (das allerdings selber als aus Wasserstoff aufgebaut vorzustellen ist) — als Baustein anderer Elemente mit Wahrscheinlichkeit erkannt worden ist.

Für die Wahl des Sauerstoffes als Basis, auf welche die relativen Atomgewichte zu beziehen sind, spricht die gewichtige Tatsache, daß die meisten andern Elemente mit ihm durch vielfach sehr genau bestimmte Gewichtsverhältnisse unmittelbar (z. B. H, C, S, Se, N, Cl, Mo, W usw.) oder mittelbar (Ag, Na, K, Br, J usw.) verknüpft sind. Ferner werden auch die in Betracht kommenden Messungen der Physik und physikalischen Chemie nach dem Vorgange von Fr. Kohlrausch und von W. Ostwald jetzt fast ausschließlich auf die Sauerstoffgrundlage bezogen. Diese beiden Vorteile fallen

beim Wasserstoff fort. Jede etwaige Ungenauigkeit im angenommenen Verhältnis der Atomgewichte von H und O wird bei der Wasserstoffbasis unnötigerweise auf zahlreiche genauer bestimmte Atomgewichte übertragen. Dann hat sich aber neuerdings ein anderer bedeutsamer Grund gefunden, der zugunsten der Sauerstoffbasis spricht. Es war schon früher aufgefallen, daß viele Atomgewichte in bezug auf O = 16 sehr nahe ganze Zahlen waren, so daß dem Gedächtnis hierdurch eine große Hilfe zuteil ward. Diese Erscheinung wurde noch auffälliger, seitdem nach den Untersuchungen von Aston[24]) zahlreiche Elemente sich durch die Art der von ihnen ausgesandten Kanalstrahlen als Gemische von Isotopen, also von chemisch identischen Elementen mit verschiedenem Atomgewicht erwiesen haben, wobei aber die einzelnen Atomgewichte in bezug auf O = 16 ganzzahlig sind. So besteht z. B. Neon aus zwei Isotopen vom Atomgewichte 20,0 und 22,0, Chlor ebenfalls aus mindestens zwei Isotopen vom Atomgewichte 35,0 und 37,0, und zwar schätzt Aston die Genauigkeit seiner Bestimmungen auf 1/1000. Beim Wasserstoff, dessen Atomgewicht in bezug auf O = 16 zu 1,0077 bestimmt worden ist, liegt bisher die einzige sicher nicht auf Isotope zurückführbare Abweichung von der Ganzzahligkeit vor, eine Abweichung, die aber der Prout'schen Hypothese keine Schwierigkeiten mehr macht, seitdem die Relativitätstheorie lehrt, daß Energieänderungen auch Änderungen der Masse zur Folge haben[23,24,26]). Wenn sich weiterhin die Gewichte der einzelnen Atomarten in bezug auf O = 16 als ganzzahlig erweisen sollten, so käme H als Atomgewichtsbasis auch aus rein wissenschaftlichen Gründen nicht mehr in Frage, selbst wenn das Verhältnis der Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff noch genauer und sicherer bestimmt würde, als es zurzeit festgelegt ist.

Die Frage nach der zweckmäßigsten Atomgewichtsbasis ist in dem Widerstreit der Meinungen[6, 7, 8, 9, 13, 14]) um die Jahrhundertwende zugunsten des Sauerstoffes entschieden worden. Zugleich ist das Atomgewicht des Sauerstoffes zu 16,000 festgesetzt worden, nachdem andere Werte, wie 1 oder 10 oder 100 oder 15,96 oder 15,88 nur vorübergehend benutzt worden waren. Der Deutschen Chemischen Gesellschaft[10]) war in der Sitzung vom 1. 12. 1897 von seiten einer im Kaiserlichen Gesundheitsamte tagenden Kommission analytischer Chemiker die Frage vorgelegt worden, welche von den verschiedenen damals gebräuchlichen Atomgewichten den praktischen Rechnungen der Chemiker zugrunde gelegt werden sollten. Denn die Benutzung verschiedener Atomgewichtstafeln führte zu bedenklichen Unbestimmtheiten bei der Auswertung von Analysenergebnissen, bei der Angabe des Gehaltes von Normallösungen usw. Emil Fischer regte darauf die Bildung einer Kommission für die Festsetzung der Atomgewichte an, die sich aus Landolt, Ostwald und Seubert zusammensetzte. In ihren Sitzungen vom 20. 2. und vom 17. 7. 1898 entschied sich diese Kommission für die Annahme des Sauerstoffes mit dem Atomgewichte 16,000 als Basis der relativen Atomgewichte; zugleich trat sie im Auftrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft an die Chemischen Gesellschaften und ähnliche Körperschaften anderer Länder heran, um die Bildung einer Internationalen Atomgewichts-Kommission in die Wege zu leiten, mit dem Ziele, eine allgemeine Einigung über die im praktischen Gebrauch anzuwendenden Atomgewichte durchzuführen. Diese Internationale Atomgewichts-Kommission entschied sich im Jahre 1900[11]) mit 40 Stimmen ebenfalls für O = 16, während 7 Stimmen für H = 1, 2 Stimmen für beide Grund-

lagen waren. Demgegenüber kam eine vorübergehende Strömung in Deutschland für H = 1 nicht ernstlich in Betracht[15]).

Ein Ausschuß aus dieser I.A.G.K., bestehend aus Seubert, Thorpe und Clarke, zu denen 1903 noch Moissan und nach dessen Tode 1907 Urbain hinzutrat, während Seubert im Jahre 1906 durch Wi. Ostwald ersetzt wurde, erhielt den Auftrag, auf Grund der jeweiligen Fortschritte jährlich Atomgewichtstafeln auf der Basis O = 16 zu bearbeiten und zu veröffentlichen. Der Ausschuß ging indessen von seiner Aufgabe zunächst insofern ab, als er neben der Tabelle mit O = 16 zur Befriedigung der allmählich immer geringer werdenden Gegner noch eine zweite Tabelle mit H = 1 veröffentlichte. Auf Grund einer erneuten, wiederum vom Kaiserlichen Gesundheitsamte[17]) veranlaßten Rundfrage der Deutschen Chemischen Gesellschaft bei den Mitgliedern der I.A.G.K. wurde von 1906 an endlich nur eine Tafel, und zwar für O = 16 herausgegeben; es hatten sich 31 Stimmen für Sauerstoff und nur 1 Stimme für Wasserstoff als Einheit ausgesprochen[18]). Diese internationalen Atomgewichtstabellen für O = 16 erschienen jährlich ziemlich regelmäßig in allen Fachzeitschriften und haben es ermöglicht, daß die praktischen Rechnungen der Chemiker in den verschiedensten Ländern sich immer auf dieselben Werte der Atomgewichte gründeten.

Der Weltkrieg und seine Nachwirkungen haben auch dieses Zusammenwirken gestört[22, 25]), so daß zurzeit neben dem Rest der I.A.G.K.[28]) und unabhängig von dieser noch eine Schweizer[29]), eine Spanische[31]) und eine neue Deutsche Atomgewichtskommission[30]) Atomgewichtstafeln — sämtlich auf der Basis O = 16 — herausgeben. Beim Vergleich der von diesen Kommissionen festgesetzten mit den in diesem Handbuch neu berechneten Atomgewichten ist der Unterschied der beiderseitigen Ziele zu berücksichtigen. Die jährlich (oder in längeren Zwischenräumen) veröffentlichten Tafeln sollen die einheitliche Grundlage für praktische Rechnungen bilden, während wir die jeweils erreichbare höchste wissenschaftliche Genauigkeit erstreben. Das beeinflußt naturgemäß die Zahl der angegebenen Dezimalstellen[20, 21]) und hier und da auch — je nach der Berücksichtigung praktisch nicht ins Gewicht fallender Fortschritte — die Zahlenwerte selbst.

2. Wahl des Atomgewichts.

Nachdem man aus Zweckmäßigkeitsgründen übereingekommen war, nach dem Vorgange von Wollaston, Berzelius u. a., das Element Sauerstoff als den Maßstab zu betrachten, mit dem die Atomgewichte der anderen Elemente verglichen werden sollen, blieb noch die Frage zu entscheiden, welcher Zahlenwert dem Atomgewichte des Sauerstoffs zu geben sei. Die Wahl mußte aus historischen und didaktischen Gründen so getroffen werden, daß das Gewicht des leichtesten zurzeit bekannten Atoms, also des Wasserstoffatoms, in der Nähe von 1 liegt. Damit entfallen die früher vorgeschlagenen und vorübergehend gebrauchten Atomgewichte des Sauerstoffs mit den Zahlenwerten 1 oder 10 oder 100. Die Werte 15,96 oder 15,88 kommen auch nicht mehr ernstlich in Betracht; sie waren gewählt worden, damit das Atomgewicht des Wasserstoffs genau 1 wird. Da aber das Verhältnis der Atomgewichte des H und des O noch nicht mit unveränderlicher Sicherheit bekannt ist, wäre ein darauf gegründeter Zahlenwert für O auch nicht unveränderlich.

Aus sämtlichen chemischen und elektrochemischen Bestimmungen geht übereinstimmend hervor, daß das Äquivalentgewicht des Sauerstoffes 8 ist,

wenn dasjenige des Wasserstoffes nahe gleich 1 gesetzt wird (vgl. Bd. II, 1, S. 9). Damit lautet unsere Frage jetzt: Ist dem Sauerstoff-Atomgewicht der Wert 8 oder eines ganzzahligen Vielfachen von 8 zu geben?

Von den zahlreichen organischen und anorganischen Verbindungen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten und uns eine Antwort auf diese Frage zu geben vermögen, sei nur die einfachste Verbindung, das Wasser, zur Entscheidung herangezogen. Es ist also die Molekularformel des Wassers festzustellen. Nachdem Dalton[2]) 1808 dem Wasser ursprünglich die Formel HO zugeteilt und damit angenommen hatte, daß sich ein Atom H mit einem Atom O vom relativen Atomgewichte 8 vereinigt hätte, schrieb Berzelius[4]) bald darauf die Formel H_2O, so daß dem Sauerstoff das Atomgewicht 16 zukam. „Ich nahm an, diese Ursache sei, daß das Wasser aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff bestehe . . . .“. Diese Annahme des Berzelius hat sich in der Folge als durchaus richtig bewährt, und wenn dem Wasser auch eine Zeit lang in der Gmelinschen Schule noch die Formel HO gegeben worden ist, so ist jene andere bald darauf wieder in die Rechte eingesetzt worden, die ihr der kritische Scharfsinn des Berzelius zuerkannt hatte. Dieser leitete die Molekularformel H_2O aus der im Jahre 1807 von A. v. Humboldt und Gay-Lussac[1]) entdeckten Tatsache ab, daß sich zwei Raumteile Wasserstoff mit genau einem Raumteil Sauerstoff zu Wasser verbinden. Diese Beobachtung genügte dem erstaunlichen chemischen Instinkt des Berzelius zur Aufstellung der richtigen Formel, obwohl in jener Zeit weder die Hypothese von Avogadro bekannt noch der Begriff der Molekel scharf herausgearbeitet war. Auch Avogadro[3]) nahm auf Grund von Versuchen Gay-Lussacs, nach denen das Volumen gasförmigen Wassers doppelt so groß ist als das des darin enthaltenen Sauerstoffs, schon im Jahre 1811 an, daß eine Molekel Wasser sich zusammensetzt aus einer halben Molekel Sauerstoff und zwei halben Molekeln Wasserstoff. „Daraus würde folgen, daß nach dem Verhältnis der Gewichte dieser beiden Bestandteile sich die Masse einer Molekel Sauerstoff zu der einer Molekel Wasserstoff ungefähr wie $7^1/_2 : 1$ .... verhält. Nach unserer Hypothese ist das Verhältnis doppelt so groß, nämlich 15 : 1, wie oben gezeigt wurde. Was die Molekel des Wassers anbetrifft, so mußte ihre Masse durch etwa $15 + 2 = 17$ ausgedrückt werden ...“. Die Darlegungen Avogadros übten in jener Zeit keinen Einfluß auf den Gang der Wissenschaft aus und blieben wenig bekannt. Die Richtigkeit der Berzelius'schen Wasserformel ist aber noch vielfach auf andere Weise erhärtet worden. Es sei nur an die Untersuchungen Williamsons[5]) über die Bildung und Zusammensetzung der Äther erinnert, in denen das Wasser als Typus für Alkohole und Äther vorgeschlagen und gezeigt wird, daß sich die Größe von Molekeln auch auf rein chemischem Wege feststellen läßt.

Nehmen wir aber die Molekularformel H_2O für Wasser als richtig an, so kommt dem Wasserstoff ein Atomgewicht von ungefähr 1 nur dann zu, wenn wir dem Sauerstoff das Atomgewicht 16 geben. Und nur mit diesem Werte 16, aber mit keinem anderen Vielfachen von 8, stehen alle anderen Eigenschaften und Beziehungen des Sauerstoffes in bestem Einklang.

a) Stellung im periodischen System. Mit dem Atomgewichte 16 wird dem Sauerstoff im natürlichen System der Elemente eine Stellung zugewiesen, die mit seinem chemischen und physikalischen Verhalten gut übereinstimmt. Er steht unter den Nichtmetallen, und als gasförmiges Element,

dessen Zweiwertigkeit durch zahlreiche organische und anorganische Verbindungen bewiesen ist, bildet er — mit der Ordnungszahl 8 — den Übergang vom dreiwertigen gasförmigen Stickstoff zum einwertigen gasförmigen Fluor. Während die Wasserstoffverbindung des Stickstoffs basischen und die des Fluors sauren Charakter aufweist, ist die Wasserstoffverbindung des dazwischenstehenden Sauerstoffs, das Wasser, neutral. Mit den Gliedern der sechsten Gruppe des periodischen Systems, insbesondere mit S, Se und Te, bildet der Sauerstoff eine Familie, wie z. B. die große Ähnlichkeit der Verbindungen H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te beweist. Ferner können sich Sauerstoff, Schwefel und Selen in vielen Salzen gegenseitig ersetzen, so in den Oxy-, Sulfo- und Selenosalzen. Auch vierwertig vermögen die Glieder dieser Familie aufzutreten, und es entspricht den Dioxyden des S, Se und Te das Ozon, das im besondern mit dem SO_2 eine nicht zu übersehende Ähnlichkeit in vielen Beziehungen aufweist[19]).

b) Spezifische Wärme. Die spezifische Wärme des festen Sauerstoffes ist bisher nicht bestimmt worden, so daß die Regel von Dulong und Petit für die Wahl des Atomgewichtes nicht herangezogen werden kann, zumal bei der erforderlichen sehr tiefen Temperatur diese Regel nicht mehr gelten würde. Die Berechnung der Atomwärme des Sauerstoffes aus der Molekularwärme fester Oxyde und anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen führt auf den Wert 4. Damit reiht sich der Sauerstoff den anderen scheinbaren Ausnahmen von der Dulong-Petitschen Regel an, nämlich dem B, Si, C und Be. Dieser etwas zu kleine Wert spricht durchaus nicht gegen die oben getroffene Wahl des Atomgewichtes des Sauerstoffes, da uns über die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme des festen oder gebundenen Sauerstoffes bisher empirisch nichts bekannt ist. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die Atomwärme des festen Sauerstoffes mit steigender Temperatur ebenso erheblich zunimmt, wie man es bei verschiedenen anderen, scheinbar abweichenden Elementen beobachtet hat.

Aus der spezifischen Wärme des gasförmigen Sauerstoffes läßt sich ein Schluß auf die Anzahl der Atome in der Sauerstoffmolekel und, da uns das Molekulargewicht bekannt ist, damit auch auf die Größe des Atomgewichtes ziehen. In Übereinstimmung mit den Forderungen der kinetischen Gastheorie und der Quantentheorie für das Verhalten zweiatomiger Molekeln hat nämlich die Molekularwärme des gasförmigen Sauerstoffes bei konstantem Volumen den Wert 4,9, den auch andere zweiatomige Gase wie N_2, HCl, NO, CO usw. aufweisen. Ebenso wie beim gasförmigen Wasserstoff liegt also eine zweiatomige Molekel vor, und da die Dichten der beiden Gase sich wie 2:32 verhalten, so müssen unter Zugrundelegung des Avogadroschen Gesetzes die Atomgewichte sich ebenso verhalten.

Zu demselben Ergebnis führen auch Betrachtungen über die Größe des Verhältnisses der spezifischen Wärmen des gasförmigen Sauerstoffes bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen. Dieses Verhältnis $c_p : c_v = 1{,}40$ hat denselben Wert wie bei H_2, N_2 und ähnlichen zweiatomigen Gasen, während es bei einatomigen Gasen wie Hg, He usw. 1,667 beträgt und bei vielatomigen Gasen erheblich kleiner ist.

c) Schließlich können wir die Annahme, daß das Sauerstoffatom ungefähr sechzehnmal schwerer als das Wasserstoffatom ist, aus den Versuchen von Aston[24]) beweisen. Dieser Forscher konnte die Verhältnisse der Atomgewichte aus den Ablenkungen bestimmen, welche die positiv geladenen Gas-

teilchen in einem elektrischen und magnetischen Felde erfahren. Aus den im Massenspektrographen photographisch registrierten Ablenkungen ergab sich das Verhältnis der Atomgewichte von H : O = 1 : 16. Zugleich ergab sich noch, daß Sauerstoff nur aus Atomen vom Gewichte 16 besteht, daß keine Isotopen vorhanden sind.

Die Hypothese von Rummel[12]), der im Sauerstoff auf Grund von Spektralbeobachtungen zwei Bestandteile $\alpha O = 12$ und $\beta O = 4$ annimmt, ist unhaltbar.

Aus allen diesen chemischen und physikalischen Beziehungen geht unzweifelhaft hervor, daß das Atomgewicht des Sauerstoffes nicht 8 sein kann und daß von den ganzzahligen Vielfachen dieser Zahl nur das Atomgewicht 16 in Frage kommt.

Wir setzen daher als Basis für sämtliche anderen Atomgewichte

O = 16,000.

Literatur.

1) A. von Humboldt und J. F. Gay-Lussac, Journ. de Physique **60**, 129 (1805); Gilb. Ann. Physik **20**, 38 (1805).
2) J. Dalton, A new system of chemical philosophy, 1808—27.
3) A. Avogadro, Journ. de Phys. **73**, 58 (1811).
4) J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. (deutsche Ausgabe), Bd. III, S. 1167 (1845).
5) A. W. Williamson, Ann. Chem. **77**, 37 (1851); **81**, 73 (1852); Journ. chem. Soc. **4**, 350 (1851).
6) B. Brauner, Chem. News **58**, 307 (1888); Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 1186 (1889).
7) K. Seubert, Z. anorg. Chem. **13**, 230 (1896).
8) B. Brauner, Z. anorg. Chem. **14**, 256 (1897).
9) Fr. W. Küster, Z. anorg. Chem. **14**, 251 (1897).
10) Deutsche Atomgewichts-Kommission, 1. Bericht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2761 (1898).
11) Deutsche Atomgewichts-Kommission, 2. Bericht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1847 (1900).
12) L. Rummel, Beibl. Ann. Phys. **24**, 180 (1900).
13) B. Brauner, Z. anorg. Chem. **26**, 186 (1901).
14) H. Erdmann, Z. anorg. Chem. **27**, 127 (1901).
15) Deutsche Atomgewichts-Kommission, 3. Bericht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 4354 (1901).
16) Internat. Atomgewichts-Ausschuß, 1. Bericht, Z. anorg. Chem. **33**, 241 (1903).
17) Kaiserl. Gesundheits-Amt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 999 (1904).
18) Deutsche Atomgewichts-Kommission, 6. Bericht, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 13; vgl. auch S. 978 u. 1194 (1905).
19) Jul. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **72**, 278 (1905).
20) B. Brauner, Z. Elektrochem. **13**, 461 (1907).
21) Ph. Guye, Journ. Chim. phys. **14**, 96, 449 (1916).
22) W. Ostwald, Chem. Ztg. **43**, 801 (1919).
23) O. Stern und M. Volmer, Ann. Phys. [4] **59**, 225 (1919).
24) F. W. Aston, Nature **104**, 393 (1919); **105**, 547 (1920); Phil. Mag. [6] **39**, 611; **40**, 628 (1920) u. weitere Abhandlungen; s. auch „Isotope", Leipzig, 1923.
25) Jul. Meyer, Chem. Ztg. **44**, 1 (1920).
26) Lenz, Z. f. Elektrochem. **26**, 277 (1920); vgl. auch ebenda S. 492.
27) St. Miall, Nature **105**, 294 (1920).
28) Chem. Ztg. **45**, 845 (1921).
29) Bernoulli, Dutoit, Guye u. Treadwell, Helv. chim. Acta **4**, 449 (1921).
30) Bodenstein, Hahn, Hönigschmid, R.J. Meyer, Ostwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54** A, 181 (1921) und folgende Jahre.
31) An. Soc. Espan. **20**, 25 (1922); **21**, 57 (1923).

Abgeschlossen im Dezember 1924.

Julius Meyer.

Sauerstoff.

Vorkommen. Der Sauerstoff gehört zu den wichtigsten Elementen schon aus dem Grunde, weil er auf der Erde von allen Grundstoffen in größter Menge vorkommt. Fast die Hälfte der festen Erdrinde, etwa $^6/_7$ des Meeres und fast $^1/_4$ der Masse der Luft bestehen aus Sauerstoff. Ferner ist er das zur Erhaltung des Lebens der Menschen, der Tiere und der höheren Pflanzen notwendigste Element; von ihnen wird er bei der Atmung beständig verbraucht, während der bei der Assimilation des Kohlendioxyds durch die grünen Pflanzen im Sonnenlichte entweichende Sauerstoff den Gehalt der Atmosphäre an diesem immer wieder ergänzt.

Nach Tammann[1]) hat sich der Eintritt des Sauerstoffs in die Atmosphäre wahrscheinlich in den Zeiten zwischen Anfang und Ende der Erstarrung der obersten Erdschichten vollzogen. Geologisch-chemische Beobachtungen sprechen dafür, daß die im flüssigen Urmagma gelösten Gase keinen freien Sauerstoff enthalten haben, sondern nur reduzierende Gase, vor allem Wasserstoff, dessen Anwesenheit Sauerstoff in der Atmosphäre ausschloß. Als die Silicatschicht auf der Erde erstarrte, enthielt die Atmosphäre neben anderen Gasen große Mengen Wasserdampf, dessen Druck etwa 150 Atm. betragen mochte. Nimmt man als Temperatur der beginnenden Erstarrung etwa 1500° abs. an, so waren unter diesen Verhältnissen, reinen Wasserdampf vorausgesetzt, 5×10^{-5} davon in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten. Aus diesem Gemisch diffundierte jener in den Weltenraum, während der Sauerstoff von den auf der Oberfläche befindlichen Ferro-Silicaten gebunden wurde. Erst als nach Erstarrung der obersten Erdschichten die Wasserdampfatmosphäre von den reduzierenden Massen durch eine oxydierte Silicatschicht getrennt war, konnte sich Sauerstoff in größerer Konzentration ansammeln und — nach der Kondensation des undissoziierten Wasserdampfes zu den Ozeanen — die jetzige Atmosphäre bilden. Durch eine gaskinetische Betrachtung läßt sich nämlich nachweisen, daß unter jenen Bedingungen, d. h. bei Temperaturen von 1500—2000°, der Wasserstoff das Gravitationsfeld der Erde verlassen kann, nicht aber Sauerstoff und Wasserdampf.

Durch spektroskopische Untersuchungen ist Sauerstoff auch auf der Sonne nachgewiesen[1a]).

Geschichtliches. Die Entdeckung des Sauerstoffs ist zweifellos das Verdienst Scheeles, der schon in den Jahren 1771—1772 das Gas aus Salpeter, später aus Braunstein abschied und seine Eigenschaften beschrieb. Seine „Abhandlung von der Luft und dem Feuer" ist aber erst 1777 im Druck erschienen; so kam es, daß inzwischen Priestley und Bayen durch Zersetzung von Quecksilberoxyd zu der gleichen Entdeckung gelangten.

Ferner ist Lavoisiers Name mit der Entdeckung des Sauerstoffs unzertrennlich verknüpft, weil er daran die moderne Verbrennungstheorie entwickelte. Schon 100 Jahre vor Scheele hatte der englische Arzt Mayow die Existenz des Sauerstoffs in der Atmosphäre vorhergesagt und seine Bedeutung für die Verbrennungsvorgänge geahnt*).

Darstellung. Von den sehr zahlreichen Verfahren zur Darstellung des Sauerstoffs im Laboratorium sollen hier nur die wichtigsten und allgemeiner gebräuchlichen erwähnt werden. Man kann etwa 4 Gruppen unterscheiden:

1. Elektrolyse des Wassers. Diese wird vorzugsweise dann anzuwenden sein, wenn ein konstanter, längere Zeit zu benutzender Sauerstoffstrom verlangt wird. Man verwendet Apparate, bei denen Kathoden- und Anodenraum genügend getrennt sind, und elektrolysiert am besten wässerige Lösungen von Schwefelsäure oder Natronlauge mit Platin- oder Nickelelektroden und unter Vermeidung größerer Stromdichten, da sonst Hydroperoxyd oder Ozon entsteht. Es sind hierzu viele Apparate vorgeschlagen; nach Travers[1b]) verwendet man ein H-Rohr, dessen horizontaler Teil ein Diaphragma aus porösem Ton enthält. Als Elektrolyt wird zweckmäßig etwa 15 proz. Schwefelsäure gewählt; die Stromdichte soll 0,1 Amp. auf 1 qcm der Platinelektroden nicht überschreiten. Um Spuren von Wasserstoff zu entfernen, wird der Sauerstoff über glühendes Kupferoxyd geleitet und dann getrocknet. 1 Amp. entwickelt in 1 Minute 3,48 ccm O_2 (0^0, 76 cm Druck).

2. Aus Metalloxyden. Die Oxyde der Edelmetalle zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Zur gelegentlichen Darstellung kleiner Mengen des Gases auf diesem Wege kommt wohl nur Quecksilberoxyd in Betracht.

Von den höheren Oxyden des Mangans geht MnO_2 (Braunstein, Pyrolusit) gegen 500^0 unter Sauerstoffentwicklung in Mn_2O_3, dieses erst über 940^0 in Mn_3O_4 über[2]). Wegen der erforderlichen hohen Temperatur und der häufigen Verunreinigungen der natürlich vorkommenden Mangansuperoxyde findet diese Methode wenig Anwendung.

Besser wird der Braunstein zur Sauerstoffdarstellung ausgenutzt, indem er mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt wird, wobei Reduktion bis zum Manganosalz erfolgt:

$$MnO_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + O + H_2O.$$

Bariumsuperoxyd BaO_2 gibt bei etwa 800^0 Sauerstoff ab unter Bildung von Bariumoxyd; da dieses bei 500 bis 600^0 und Gegenwart von wenig Wasserdampf Sauerstoff aus der Luft unter Bildung des Superoxyds aufnimmt, läßt sich auf diese Reaktionsfolge eine kontinuierliche Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft begründen. Nach Kassner[3]) erhält man eine gut regulierbare Sauerstoffentwicklung, wenn man einen Brei von Bariumsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Kaliumferricyanid behandelt, das dabei in ein komplexes Ferrocyanid übergeht:

$$2K_3Fe(CN)_6 + BaO_2 \rightarrow Ba[K_3Fe(CN)_6]_2 + O_2.$$

3. Wasserstoffperoxyd entwickelt Sauerstoff bei seiner Zersetzung, die bekanntlich durch viele Stoffe katalytisch beschleunigt wird, während in anderen Fällen H_2O_2 als Reduktionsmittel wirkt, so daß der bei der Reaktion entwickelte Sauerstoff z. T. aus H_2O_2, z. T. aus dem zugefügten Oxydations-

---

*) Näheres s. in der Studie von Jörgensen, „Die Entdeckung des Sauerstoffs", Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge **14**, Nr. 4, 1909.

mittel stammt. Dies gilt namentlich für höherwertige Mn-Verbindungen und für Hypochlorite, z. B.

$$NaOCl + H_2O_2 \rightarrow NaCl + H_2O + O_2.$$

Man kann so Sauerstoffgas bequem im Kippschen Apparat darstellen, z. B. aus Chlorkalkwürfeln mit angesäuerter H_2O_2-Lösung, oder aus gekörntem Braunstein und einer mit Schwefelsäure versetzten Wasserstoffperoxydlösung[4, 5, 6]).

4. Aus Salzen von Sauerstoffsäuren — Chloraten, Hypochloriten, Nitraten, Permanganaten, Chromaten — wobei die Säurereste in niederwertige Verbindungen übergehen. Die gewöhnlich benutzte Methode zur Darstellung von Sauerstoff besteht in der Zersetzung von Kaliumchlorat bei höherer Temperatur. Der Vorgang verläuft in mehreren Stufen; wahrscheinlich nach:

1a. $4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$ (Hauptreaktion) bei etwa 400^0
1b. $KClO_3 \rightarrow KCl + 3O$ (Nebenreaktion)
2. $KClO_4 \rightarrow KCl + 2O_2$

(Scobai[7])). Die Zersetzung vollzieht sich bei wesentlich niedrigerer Temperatur bei Gegenwart gewisser Kontaktsubstanzen; als solche kommen besonders Braunstein, weniger Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleisuperoxyd in Anwendung. Während Kaliumchlorat für sich erst oberhalb des Schmelzpunktes 350^0 Sauerstoff entwickelt, beginnt die Entwicklung bei einem Gemisch gleicher Teile Chlorat und Braunstein schon bei etwa 200^0. Das Salz zerfällt in diesem Falle wahrscheinlich direkt und nicht über die Zwischenstufe $KClO_4$. Zur Bereitung sind verschiedene Mischungen vorgeschlagen, z. B.:

2 Teile $KClO_3$, 2 Teile NaCl, 3 Teile Fe_2O_3
12 Teile $KClO_3$, 6 Teile NaCl, 1 Teil MnO_2.

Der Zusatz des Kochsalzes soll eine bessere Regulierung des Gasstromes erlauben. Der aus Kaliumchlorat (besonders bei Gegenwart von Braunstein) dargestellte Sauerstoff enthält mehr oder weniger große Mengen von Chlor und Kohlendioxyd und ist durch Waschen mit Kalilauge von diesen zu befreien.

Durch Erhitzen von Chlorkalk bis zur dunklen Rotglut entsteht ebenfalls ziemlich reiner, etwas chlorhaltiger Sauerstoff:

$$2CaCl(OCl) \rightarrow 2CaCl_2 + O_2.$$

Die gleiche Zersetzung läßt sich in wäßriger Lösung bewerkstelligen, wenn man Katalysatoren, namentlich Kobalt-, Nickel-, Kupferverbindungen oder Braunstein zusetzt[2]).

Reinen Sauerstoff erhält man ferner bequem durch mäßiges Erhitzen von reinem Kaliumpermanganat:

$$2KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2.$$

Diese Methode eignet sich besonders für spektroskopische und ähnliche Zwecke, wo das Entwicklungsgefäß mit den anderen Apparaten direkt verschmolzen werden muß. Nach Travers[1b]) kann das Gas aus den Beimengungen des Permanganats Spuren von Kohlendioxyd enthalten und ist dann durch Überleiten über festes Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd zu reinigen; eine gewisse Schwierigkeit soll die Entfernung des fein verteilten Mangandioxyds bereiten, das auf beträchtliche Entfernungen vom Gase mitgeführt wird.

Kaliumbichromat, mit Schwefelsäure innig gemengt, gibt beim Erhitzen einen regelmäßigen Sauerstoffstrom, wobei es in Chromsulfat übergeht.

Maßregeln zur äußersten Reinigung des nach den verschiedenen Verfahren hergestellten Sauerstoffs haben Moles und Gonzalez[8]) ausgearbeitet.

Die Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium wird aber heute meist nur für Unterrichtszwecke oder in besonderen Fällen ausgeführt, da in der Regel technisch hergestellter komprimierter Sauerstoff in Stahlflaschen zur Verfügung steht, der höchstens noch der Reinigung bedarf.

Für die **technische Darstellung** von Sauerstoff kommt heute fast nur noch die fraktionierte Destillation flüssiger Luft in Betracht (s. w. u.). Die Elektrolyse im Maßstabe der Technik spielt für die Gewinnung von Sauerstoff keine wesentliche Rolle mehr, weil Wasserstoff in ausreichender Menge bei der Chloralkali-Elektrolyse neben Chlor oder nach anderen Verfahren gewonnen wird und der Energiebedarf für die bloße Darstellung von Sauerstoff auf diesem Wege die Elektrolyse unrentabel macht; nach Haber*) werden 15 Kilowattstunden für 1 cbm Sauerstoff benötigt. Elektrolysiert wird zweckmäßig verdünnte Natronlauge mit Eisen- oder Nickelelektroden in mehreren hintereinander geschalteten Kammern, wobei durch mechanische Einrichtungen dafür zu sorgen ist, daß sich die an den Anoden und Kathoden entwickelten Gase nicht vermischen.

Die älteren Verfahren zur fabrikatorischen Abscheidung von Sauerstoff aus der Luft haben im wesentlichen nur noch historische Bedeutung. Sie benutzten z. T. physikalische Unterschiede von Sauerstoff und Stickstoff, wie die verschiedene Löslichkeit dieser beiden Luftbestandteile in Wasser, ihre verschiedene Dialysierbarkeit durch Kautschuk oder verschiedene Adsorbierbarkeit an Kohle, oder aber chemische Differenzen. Im letzten Falle beruhten die Verfahren meistens darauf, zunächst einen Luftstrom bei geeigneter Temperatur über einen oxydierbaren Stoff zu leiten, der Luft dadurch den Sauerstoff zu entziehen und sodann den oxydierten Stoff durch geeignete Erhitzung für sich oder mit anderen Gasen unter Sauerstoffentwicklung wieder in seinen ursprünglichen Zustand zu versetzen. Als oxydierbare Stoffe dienten z. B. BaO oder $CuCl_2$ oder $MnO_2 + NaOH$ oder $PbO + CaO$ und andere.

Das die Oxydation von BaO zu BaO_2 benutzende Verfahren ist namentlich von Boussingault und Brin durchgearbeitet worden, wobei unter anderem zur Oxydation erhöhter, zur Sauerstoffentwicklung verminderter Druck angewandt wurde[9]).

Nach dem Verfahren von Tessié du Mottay und Maréchal[10]) wird ein Gemisch von Mangandioxyd und Natriumhydroxyd im Luftstrom erhitzt; wird das so erhaltene Manganat mit überhitztem Wasserdampf behandelt, so wird nach der umkehrbaren Reaktion

$$O + MnO_2 + 2NaOH \rightleftarrows H_2O + Na_2MnO_4$$

unter Sauerstoffentwicklung das ursprüngliche Gemisch zurückgebildet.

Aus $PbO + CaO$ entsteht nach Kassner[11]) beim Erhitzen im Luftstrom Ca_2PbO_4, das durch CO_2-haltige Gase in ein Gemenge von $CaCO_3 + PbO_2$ übergeführt wird, woraus dann bei mäßiger Temperatur Sauerstoff entwickelt wird. Einfacher ist ein späteres Verfahren von Kassner[12]), das gewissermaßen eine Verknüpfung des letzten mit dem Manganatverfahren bildet. Es wird dabei ein Gemenge von $Na_2PbO_3 + Na_2MnO_4$ (von Kassner als

*) F. Haber, Grundriß der technischen Elektrochemie, München 1898, S. 507.

„Plumboxan" bezeichnet) mit Wasserdampf unter Sauerstoffentwicklung erhitzt und durch Erhitzung im Luftstrom wieder regeneriert.

Alle diese Verfahren, mit Ausnahme des elektrolytischen, nach dem aber höchstens 11 Millionen cbm Sauerstoff jährlich (1922) in Deutschland hergestellt werden*), sind heute verlassen zugunsten der Gewinnung des Sauerstoffs aus flüssiger Luft.

Das Verfahren von Linde[13]) ist in Deutschland das verbreitetste (54 Mill. cbm jährlich). Es überträgt die in der organischen Technik übliche Rectification auf die flüssige Luft. Beim einfachen Eindampfen müßten, um z. B. 40 proz. Sauerstoff auf 97 Proz. anzureichern, 96 Proz. der Ausgangsluft verdampft werden, also verloren gehen. So aber steigt der stickstoffhaltige Sauerstoffdampf von — 183° in einer Kolonne durch entgegenrieselnde flüssige Luft von — 192° oder flüssigen Stickstoff von — 196°. Hierbei verflüssigt er sich, nachdem er einen großen Teil seines Stickstoffgehalts an das nach oben entweichende stickstoffreiche Gemisch abgegeben hat. Man vgl. hierzu Fig. 1 (S. 33), aus der hervorgeht, daß z. B. mit einem Dampf von 40 Proz. Sauerstoff ein Kondensat von 68 Proz. im Gleichgewicht steht. Durch stete Wechselwirkung von Kondensat und Berieselungsluft kann so jenes bis zu 99,8 Proz. angereichert werden. Da andrerseits einer Berieselungsluft von 21 Proz. Sauerstoff (dem Gehalt der frisch kondensierten Luft) immer noch ein entweichender Stickstoff mit 7 Proz. Sauerstoff entspricht, so müssen diese restlichen 7 Proz. in einer zweiten Säule durch Kühlung mit reinem Stickstoff niedergeschlagen werden. Alle Luftrectificationsanlagen sind mit den Verflüssigungsanlagen gekuppelt. Die Heylandtschen[14]) Anlagen (27 Mill. cbm) unterscheiden sich von den Lindeschen außer in konstruktiven Einzelheiten des Gegenstromapparates nicht wesentlich. Pictets[15]) System arbeitet nicht wie Lindes Rectificationssäule unter Atmosphärendruck, sondern bei 3 bis 4 Atm.

Einen abweichenden Grundgedanken führte Claude[16]) mit dem nach ihm benannten Verfahren der fraktionierten Kondensation ein. Die auf 4 bis 5 Atm. komprimierte Luft wird nicht erst völlig mit ihrem gesamten Stickstoff verflüssigt, sondern gelangt in ein mit schon reinem flüssigen Sauerstoff gekühltes Röhrensystem, wo sie sich nur so weit verflüssigt, daß sie sich mit der nachströmenden atmosphärischen Luft ins Gleichgewicht setzt, also 47 Proz. Sauerstoff enthält (vgl. die Kurve S. 33). Der übrige Stickstoff wird an andrer Stelle verflüssigt, und beide Flüssigkeiten treten nun, ähnlich wie bei Linde, der Sauerstoff unten, der Stickstoff oben, in eine Säule ein, die die weitere Reinigung bewirkt. Nach Claude werden in Deutschland z. Zt. nur etwa 5,4 Mill. cbm Sauerstoff hergestellt**).

Einheitlichkeit. Nach den neuesten Auffassungen und Forschungsergebnissen sind zahlreiche Elemente Gemische mehrerer Isotopen, d. h. mehrerer Atomarten von gleicher Kernladung und gleichen chemischen Eigenschaften, aber ungleicher Masse, wobei sich die Atommassen um ganze Vielfache der Masse des Wasserstoffatoms unterscheiden. Nun verhalten sich die

---

*) Die statistischen und andere Angaben entstammen Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Art. „Sauerstoff" (1922).

**) Näheres siehe auch bei Mewes, Theorie u. Praxis in der Großgasindustrie (1910), Kolbe, Flüssige Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Leipzig 1920, und in den zahlreichen Patentschriften (bes. in Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Artikel „Sauerstoff").

Atomgewichte von Wasserstoff und Sauerstoff wie 1,008:16; es wäre daher möglich, daß eins dieser Elemente oder beide Gemische sind. Die experimentelle Entscheidung in dieser Frage brachten Stern und Volmer[17]), indem sie davon ausgingen, daß die Isotopen des Sauerstoffs wegen des verschiedenen Molekulargewichts verschieden schnell durch poröse Wände diffundieren müssen. Wird das restliche, an dem schwereren Isotop angereicherte Gas dann in Wasser verwandelt, so muß die Dichte dieses „isotopen Wassers" höher sein, als die des normalen. Da aber eine Übereinstimmung beider Dichten bis auf 10^{-4} Proz. gefunden wurde, ist damit erwiesen, daß der Sauerstoff kein Isotopengemisch ist. Da das gleiche für Wasserstoff ermittelt wurde, kann die Abweichung von der Proutschen Hypothese nur im Sinne der Relativitätstheorie durch Energie- und damit Masseverlust bei der Kondensation des Wasserstoffs zu schwereren Elementen erklärt werden.

Eine sehr elegante Bestätigung dieses Ergebnisses lieferte ein Jahr später Aston[18]) mit seinem Massenspektrographen, wobei Kanalstrahlen in Sauerstoffgas durch elektrische und magnetische Felder in zwei aufeinander senkrechten Richtungen abgelenkt werden und dann auf eine photographische Platte gelangen. Die Ablenkung ist verschieden je nach der Masse der den Strahl bildenden Korpuskeln: diese werden also durch das Feld nach ihren Massen sortiert und ergeben so auf der Platte ein „Massenspektrum". Da nun dieses bei Sauerstoff nur eine einzige Linie enthält, ist die Existenz von Sauerstoffatomen verschiedener Masse innerhalb der Empfindlichkeit des Verfahrens widerlegt, zum mindesten für die untersuchten Sauerstoffproben.

Modifikationen. Wenn somit auch nur eine Atomart des Elementes mit der Ordnungszahl 8 und dem Atomgewicht 16 besteht, so sind von dieser doch zwei allotrope Modifikationen bekannt, der gewöhnliche Sauerstoff O_2 und das Ozon O_3. Beide sind in gasförmigem, flüssigem und festem Zustande dargestellt worden. Bei tiefer Temperatur und hohem Druck zeigt der gasige wie auch der flüssige Sauerstoff Anzeichen von Assoziation zu Polymeren; der feste Sauerstoff ist in 3 kristallisierten polymorphen Formen beobachtet worden.

Eine Dissoziation des Sauerstoffs bei hoher Temperatur und niedrigem Druck zu O-Atomen scheint bisher nicht sicher festgestellt zu sein. Das Ionisationspotential des Sauerstoffs wurde von Mohler und Foote[19]) in Elektronenröhren zu 15,4 Volt, das Resonanzpotential (Lichtanregung) zu 7,9 Volt bestimmt (vgl. auch Mackay[19a]) und Smyth[19b])).

Eigenschaften des gasförmigen Sauerstoffs.

Sauerstoff ist ein farbloses, geschmack- und geruchloses Gas. Das Gewicht eines Liters Gas ist bei 0° und 760 mm Druck nach Messungen von:

Morley[20])	1,42900 g	(1896),
Thomsen[21])	1,42906 g	(1896),
Leduc[22])	1,4293 g	(1896),
Jacquerod[23])	1,4292 g	(1904),
Guye[24])	1,4292 g	(1909),
Germann[25])	1,42905 g	(1914),
Guye[26])	1,42904 g	(1919),
Moles u. Gonzalez[8])	1,42893 g	(1921).

Aus dem letzten, wohl genauesten Wert und aus der kritischen Durchrechnung und Mittelbildung der besten früheren Messungen mit 1,42891 zieht Moles[8]) das Gesamtmittel für das Litergewicht reinen Sauerstoffs bei 0^0, 760 mm Druck, unter 45^0 Breite zu **1,42892 g.** Daraus berechnet sich der unter Normalbedingungen von einem Mol Sauerstoffgas eingenommene Raum zu 22,395 l.

Der Ausdehnungskoeffizient des Gases ist nach Jolly[27]) 0,0036743. Die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze bei kleinen Drucken (75 bis 150 mm) wurden von Rayleigh[28]) kleiner als 1:5000 gefunden. Nach den Messungen von Guye[24]) und seinen Mitarbeitern äußern sie sich in einem Werte des Kompressibilitätskoeffizienten $\frac{1}{pv}\frac{\Delta(pv)}{\Delta p}$ bei 0^0 zwischen 0 und 1 Atmosphäre von $\frac{(pv)_0 - (pv)_1}{(pv)_0} = 0{,}00097$. Neuere Messungen dieser Größe s. bei Guye und Batuecas[26a]).

Über die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze bei hohen Drucken wurden von Amagat[29]) genaue Messungen angestellt; so wird das Volumen 1 bei Kompression auf 3000 Atmosphären ($15{,}6^0$) auf 0,001296, also im Verhältnis von 1:772 verkleinert. Nach neueren Bestimmungen der Isothermen des Sauerstoffs durch Holborn und Otto[29a]) bei 0^0, 50^0, 100^0 bis 100 atm. ergab sich die quadratische Beziehung: $pv = A + Bp + Cp^2$ mit folgenden Koeffizienten, wenn p in m Hg ausgedrückt und als Einheit von v das Volumen des Gases bei 1 m Hg und 0^0 angenommen wird:

	A	B.10³	C.10⁶
0⁰	1,00130	— 1,30143	0,46452
50⁰	1,18456	— 0,63543	0,27765
100⁰	1,36782	— 0,20357	0,22571

Kamerlingh Onnes und seine Mitarbeiter[29b]) haben bei 0^0 und 20^0 nach der piezometrischen Methode sehr genau die Isothermen von Sauerstoff aufgenommen und in etwas anders geformten Gleichungen dargestellt. Danach berechnet sich als Ausdehnungskoeffizient zwischen 0^0 und 20^0 bei einem Drucke von 20 40 60 atm.

$\alpha = 0{,}00393$ 425 449.

Die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz lassen sich bekanntlich unter Berücksichtigung des Eigenvolumens der Molekeln sowie der zwischen ihnen tätigen Anziehungskräfte im Sinne von van der Waals bis zu einem gewissen Grade befriedigend deuten. Daneben ist der Versuch gemacht worden, die Abweichungen namentlich bei tiefen Temperaturen durch die Annahme einer Dimerie oder Polymerie zu erklären. Ein gewisser Hinweis für die Berechtigung dieser Annahme beim Sauerstoff, etwa eines Gleichgewichtes: $O_4 \rightleftarrows 2O_2$, liegt in der Beobachtung Jensens[109]), daß Sauerstoff bei hohem Drucke ein zweites Absorptionsspektrum zeigt, dessen Intensität proportional dem Quadrat des Druckes steigt (Drucker[110]), Baur[111]) u. a.).

Für eine Assoziation bei tiefen Temperaturen spricht auch die verhältnismäßig große Anomalie des Temperaturkoeffizienten der inneren Reibung, die von Vogel[114]) festgestellt wurde. Vgl. hierüber die kritische Studie von Tsakalotos[115]). Über Dissoziation bei hohen Temperaturen vgl. Eucken[115a]).

Die Zähigkeit (innere Reibung) des Sauerstoffgases beträgt nach älteren Messungen bei Zimmertemperatur etwa $2 \cdot 10^{-4}$ absolute Einheiten, nach

K. Schmitt[116]) bei 0° $\eta = 1{,}926 \cdot 10^{-4}$. Unter Anwendung eines rotierenden Zylinders, der einen koaxialen inneren Zylinder ablenkt, fand Yen[117]) bei 23° den Wert $\eta = 2{,}042 \cdot 10^{-4}$.

Die Wärmeleitfähigkeit wurde u. a. von S. Weber[118]) gemessen; sie ist wenig größer als bei Luft. Bei einem Temperaturgefälle von 1 °/cm gehen durch einen qcm $5{,}768 \cdot 10^{-5}$ cal in einer Sekunde, wenn das Gas unter normalen Bedingungen steht. Bei kleinen Drucken, wo Gefäßdimension und freie Weglänge kommensurabel werden, finden Soddy und Berry[119]) für 0,01 mm Druck $1{,}91 \cdot 10^{-5}$; s. a. Eucken[120]) und Schreiner[120a]).

Für die molekularen Größen des Sauerstoffs haben die Rechnungen[44a]) folgende Werte ergeben:

mittlere mol. Geschwindigkeit bei 0°	42510 cm/sec
mittlere Weglänge bei 0°, 1 Atm.	$6{,}47 \times 10^{-6}$ cm
molekularer Durchmesser	$2{,}9 \times 10^{-8}$ cm

Die spezifische Wärme unter konstantem Druck zwischen 0° und 200° beträgt nach Regnault[30]) $c_p = 0{,}2182$, die Molekularwärme bei konstantem Druck $C_p = 6{,}98$. Das Verhältnis der spezifischen Wärmen c_p/c_v, das bei zweiatomigen Gasen theoretisch 1,4 betragen soll, finden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Scheel und Heuse[31]) zu 1,399, Escher[32]), nach Messungen von Stoll[33]) zu 1,3998, Partington und Howe[33a]) zu $1{,}3946 \pm 0{,}0002$ (20°) (auf den idealen Gaszustand reduziert: 1,3930). Dem entspricht eine Molekularwärme bei konstantem Volumen C_v von nicht ganz 5. Bei höherer Temperatur steigen die spezifischen Wärmen des Sauerstoffs wie die der anderen permanenten Gase beträchtlich an. Nach Mallard und Le Chatelier[34]) ist die mittlere Molekularwärme bei konstantem Volumen nach folgender Formel darstellbar:

$$C_v = 4{,}76 + 0{,}00122\ t,$$

ähnliche Resultate erhielten Berthelot und Vieille[35]); die Formeln sollten bis 4500° gültig sein. Der Temperaturkoeffizient wurde von E. Meyer[36]) sowie neueren Forschern niedriger gefunden; nach Langen[37]) ist

$$C_v = 4{,}8 + 0{,}0006\ t,$$

nach Pier[38]):

$$C_v = 4{,}900 + 0{,}00045\ t.$$

Vollkommen identisch hiermit ist der für Stickstoff gefundene Ausdruck, wie es die strenge Thermodynamik fordert.

Die Brechungszahl des Sauerstoffgases beträgt[39, 40]) für die Wellenlängen

$\lambda =$	275	389	436	486	579	656	738	922	6709 mμ
n = 1,000	324_2	279_6	274_3	273_5	271_0	269_7	268_3	267_5	264

Nach Cuthbertson[40]) läßt sich der Brechungsindex n für Wellen von der Schwingungszahl ν sehr genau wiedergeben durch:

$$n - 1 = \frac{3{,}397 \cdot 10^{27}}{12804 \cdot 10^{27} - \nu^2};$$

für die grüne Quecksilberlinie ($\lambda = 546{,}1$ mμ) z. B. wurde n = 1,0002717 gefunden. Die Dielektrizitätskonstante des Sauerstoffs beträgt bei 0° und 1 Atm. nach Boltzmann[40a]) 1,000590, nach Rohmann[40b]) 1,000580; einen kleineren Wert 1,000547 findet neuerdings Fritts[40c]).

Sauerstoff ist in allen Aggregatzuständen stark paramagnetisch. Setzt man die spezifische magnetische Massensuszeptibilität χ des Wassers zu

$-0{,}720 \cdot 10^{-6}$, so ergibt sich für Sauerstoffgas bei 20^0 $\chi = 104 \cdot 10^{-6}$ (Soné[41]), vgl. auch Weiß und Piccard[42]), E. Bauer und Piccard[43]), Wills und Hector[42a])) mit der Temperaturabhängigkeit $\chi = 0{,}03097/T$.

Im Geißlerrohr emittiert Sauerstoff ein Bandenspektrum, das aber von einem Linienspektrum begleitet ist. Unter dessen zahlreichen Linien ragen nach den Messungen von Runge und Paschen[43d]) die folgenden als die stärksten hervor: 0,395 μ (Triplett), 0,4368 μ (einfach), 0,616 μ (Triplett), 0,777 μ (Triplett), denen sich im Ultraroten eine einfache Linie bei 0,8447 μ zugesellt. Das Spektrum läßt sich nach den genannten Forschern in 6 Serien gliedern. Die stärksten Linien entsprechen Fraunhofer-Linien im Sonnenspektrum, die durch die Absorption des Sauerstoffs der irdischen Atmosphäre hervorgerufen sind. Die stärkste Linie im äußersten Ultraviolett liegt nach Millikan und Bowen[43e]) bei 0,0834 μ und gehört zur L-Serie. Bei erhöhter Spannung bildet sich im Geißlerrohr das Funkenspektrum des Sauerstoffs aus.

Ein anderes Bandenspektrum des gasförmigen Sauerstoffs entsteht nach Runge[43d]), wenn ein hochgespannter Gleichstrombogen (nach dem Vorgange Schönherrs) in Sauerstoff brennt. Es reicht vom Ultraviolett bei 0,22 bis 0,49 μ und erteilt dem Bogen eine blaue Farbe. Die Köpfe der einzelnen Banden sind nach kurzen Wellen zu angeordnet; in der Mitte des Spektrums etwa zwischen 0,298 und 0,390 μ ist die gesetzmäßige Linienverteilung in den Banden leicht zu erkennen.

Das Absorptionsspektrum[43a]) des Sauerstoffs besteht aus Banden zwischen 0,759 und 0,540 μ, welche mit denjenigen identisch sind, die der atmosphärische Sauerstoff im Sonnenspektrum erzeugt. Bei hohen Drucken treten neue Banden auf, deren Intensität mit dem Quadrat des Druckes wächst (s. S. 17, ferner Liveing und Dewar[43b])). Im Ultraviolett unterhalb 0,336 μ wird bei 80 Atm. Druck und Schichtdicken von 18 m alles Licht absorbiert. Im kurzwelligen Ultraviolett, wo man die Absorption bis 0,13 μ verfolgte, sind bei gewöhnlichen Drucken und Temperaturen in der Gegend von 0,185 μ noch einige Absorptionslinien vorhanden, bei hohen Temperaturen dehnt sich die Absorption nach längeren Wellen hin bis 0,3 μ aus [43c]) vgl. auch [43f]). Unterhalb 0,2 μ zeigt O_2 ein Fluorescenzbandenspektrum[44]), das in seinen Kanten mit dem Emissionsspektrum im Schumanngebiet identisch ist.

Flüssiger Sauerstoff ist 1877 fast gleichzeitig von Cailletet[45]) und Pictet[46]) erhalten worden und später besonders von Wroblewski und Olszewski[47]) sowie von Dewar[48]) untersucht[48a]). Er stellt eine farblose oder nach Dewar schwach bläuliche Flüssigkeit dar, die leicht beweglich ist und einen deutlichen Meniskus bildet. Die kritische Temperatur sollte nach Dewar[48]) bei -113^0 liegen, der kritische Druck 50 Atm. betragen.

Richtiger sind wohl die neueren Werte:

krit. Temp.	krit. Druck	krit. Dichte	
$-118{,}00^0$	49,3 Atm.	—	(Cardoso[49])
$-118{,}84^0$	49,71 „	0,4292	(K. Onnes u. Mitash[50])

Die Dichte des flüssigen Sauerstoffs läßt sich nach Baly und Donnan[51]) durch die Formel darstellen:

$$d = 1{,}248874 - 0{,}00481\ (T - 68),$$

wobei die Temperatur am Wasserstoffthermometer von konstantem Druck gemessen ist. Neuere Zahlen finden sich bei Germann[25]). Die Dampfspannung des flüssigen Sauerstoffs in der Nähe des Siedepunktes ist von

Travers, Senter und Jacquerod[52]) bestimmt worden. Zur Benutzung für Temperaturmessungen in dem Tensionsthermometer nach Stock haben Stock, Henning und Kuß[53]) folgende Dampfdrucke ermittelt:

t:	— 179⁰	— 180⁰	— 181⁰	— 182⁰	— 183⁰	— 184⁰	— 185⁰
p (mm Hg):	1133	1029	932,3	843,0	760,6	684,6	614,8

Sehr genaue Messungen der Dampfdruckkurve durch v. Siemens[54]) ergaben folgende, mit der Formel von Nernst fast zusammenfallende Werte:

T:	90,18⁰	85,45⁰	80,31⁰	76,02⁰	72,63⁰
p (mm Hg):	766,8	457,6	239,5	129,5	75,7
T:	67,20⁰	63,08⁰	59,98⁰	59,21⁰	57,37⁰
p (mm Hg):	28,07	11,52	5,49	4,40	2,68

Bei den mittleren Temperaturen etwas abweichende Werte findet Cath[55]). Für höhere Temperaturen gibt Bulle[56]) in guter Übereinstimmung mit Germann[57]) folgende Tensionen an:

T:	92,25⁰	97,15⁰	102,13⁰	106,20⁰	109,28⁰	111,41⁰	114,11⁰
p (Atm.):	1,24	2,12	3,06	4,22	5,23	6,16	7,31
T:	116,74⁰	121,41⁰	124,52⁰	130,61⁰	133,54⁰	135,90⁰	
p (Atm.):	8,61	11,34	13,42	18,48	21,27	23,59	

Nach Matthias und Kamerlingh Onnes[57a]) gilt für Sauerstoff das Gesetz der geraden Mittellinie, d. h. stellt man die Dichten des flüssigen und gasförmigen Sauerstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dar, so liegen die Punkte, die sich auf der Mitte zwischen der Dampf- und Flüssigkeits-Kurve befinden, ungefähr auf einer Geraden.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt gibt den Siedepunkt reinen Sauerstoffs unter p mm Druck (zwischen 680 und 780 mm) als thermometrischen Fixpunkt zu $-183{,}00 + 0{,}0126\,(p - 760) - 0{,}0000065\,(p - 760)^2$ [58]), s. a. [59, 60]). Nach neuesten Messungen von Henning und Heuse[60a]) wird die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck durch die Beziehung:

$$\log p_{mm} = -\frac{379{,}95}{T} - 0{,}0096219\,T + 1{,}75 \log T + 4{,}53939$$

gegeben (gültig zwischen -183^0 und -205^0, $T = 273{,}20 + t$).

Die Verdampfungswärme des flüssigen Sauerstoffs ist von verschiedenen Autoren gemessen worden; nach Alt[61]) beträgt sie bei -183^0 50,97 cal, nach Estreicher[62]) bei $-182{,}5^0$ 57,8 cal, nach Barschall[63]), dessen Messungen mit Alt nahe übereinstimmen und wohl am zuverlässigsten sind, 51,3 cal, nach Eucken[60b]) 50 cal. Matthias, Crommelin und Kamerlingh Onnes[63a]) geben nach Leydener Dichte- und Dampfdruckmessungen folgende empirische Formel:

$$\lambda^2 = 81{,}9234\,(T_k - T) - 0{,}99282\,(T_k - T)^2 + 0{,}0052205\,(T_k - T)^3$$

(T_k bedeutet die kritische Temperatur). Dies würde folgenden Werten der Verdampfungswärme λ entsprechen:

t =	— 120,4⁰	— 123,3⁰	— 129,9⁰	— 140,2⁰	— 154,5⁰	— 182,0⁰	— 210,4⁰
λ =	11,2	18,6	28,2	36,7	43,5	50,3	56,4 cal

Die Molekular-Wärme des flüssigen Sauerstoffs beträgt nach vakuumkalorimetrischen Messungen von Eucken[60b]) bei konstantem Druck 12,7 cal, sie nimmt im Gegensatz zu anderen zweiatomigen Gasen mit steigender Temperatur etwas ab, was Lewis (s. u.) auf abnehmende Assoziation zurückführt.

Die Oberflächenspannung ist bei verschiedenen Temperaturen von Baly und Donnan[51]) nach der Steighöhenmethode ermittelt; die molekulare Oberflächenenergie hat folgende Werte:

T:	$74{,}10^0$	$76{,}91^0$	$78{,}70^0$	$80{,}93^0$	$83{,}85^0$	$85{,}01^0$
$\gamma(M \cdot v)^{2/3}$:	152,5	147,3	143,6	139,3	133,6	131,6 ergs

wobei γ die Oberflächenspannung (dyn/cm), v das spezifische Volumen (g/cm), M das Molekulargewicht bedeutet; sie sind durch folgende Formel darzustellen:

$$\gamma (M \cdot v)^{2/3} = 1{,}917\ (153{,}77 - T).$$

Der Temperaturkoeffizient $d\gamma (M \cdot v)^{2/3}/dt$ ist 1,917, d. i. nahezu der für normale, nicht assoziierte Flüssigkeiten.

Das Brechungsvermögen des flüssigen Sauerstoffs nahe seinem Siedepunkt wurde von Liveing und Dewar[64]) zu $n_D = 1{,}221$ gefunden.

Flüssiger Sauerstoff ist Nichtleiter der Elektrizität — seine Dielektrizitätskonstante beträgt bei -182^0 für unendlich lange Wellen 1,491 (Fleming und Dewar[66]), vgl. auch Breit und Kamerlingh Onnes[66a])) — und ist stark paramagnetisch. Die spezifische Massensuszeptibilität beim Siedepunkt ist nach Kamerlingh Onnes[65]) $240{,}6 \cdot 10^{-6}$; die Temperaturabhängigkeit wird gegeben durch $\chi = 2284 \cdot 10^{-6}/\sqrt{T}$; sie folgt also nicht Curies Gesetz $\chi = A/T$. Dies führt G. N. Lewis[65a]) auf eine mit sinkender Temperatur steigende Assoziation der paramagnetischen O_2-Molekeln zu den symmetrischeren, chemisch gesättigten und daher unmagnetischen O_4-Molekeln zurück und berechnet danach den Assoziationsgrad für verschiedene Temperaturen und die Dissoziationswärme von O_4. Diese soll auch die auffallende Abnahme der spezifischen Wärme flüssigen Sauerstoffs mit steigender Temperatur erklären.

Die Zunahme gegenüber dem Magnetismus des gasigen Sauerstoffs ist wesentlich geringer als es nach dessen Temperaturgang (vgl. S. 19) zu erwarten wäre. Diese Abweichung, die sich im festen Zustande noch erhöht, kann durch die gegenseitige Beeinflussung der in flüssigem und festem Zustande viel näher zusammengedrängten Sauerstoffmolekeln erklärt werden; denn wird der flüssige Sauerstoff durch (diamagnetischen) flüssigen Stickstoff verdünnt, so wächst die Suszeptibilität des Sauerstoffs in der Mischung und nähert sich mit abnehmender Konzentration mehr und mehr dem für gasigen Sauerstoff von gleicher Temperatur extrapolierten Werte. Die Erscheinungen lassen sich aber nach G. N. Lewis auch wieder auf die Assoziation zu dem unmagnetisch angenommenen O_4 zurückführen, dessen Anteil nicht nur mit steigender Temperatur, sondern auch mit der Verdünnung durch Stickstoff abnehmen muß.

Nach Chaudier[67]) dreht flüssiger Sauerstoff im Magnetfelde die Ebene des polarisierten Lichtes doppelt so stark wie Stickstoff, im gleichen Sinne wie Wasser.

Fester Sauerstoff ist zuerst von Dewar[68]) als harte hellblaue Masse erhalten worden, deren Dichte bei $-252{,}5^0$ 1,4256 ist und deren Schmelzpunkt von Kamerlingh Onnes und Crommelin[69]) zu $-218{,}4^0$ und von Dewar[70]) zu -219^0 gefunden wurde. Wahl[71]) zeigte in einer schönen Untersuchung, daß der feste Sauerstoff dimorph ist, und zwar kristallisieren aus dem bei Abkühlung entstehenden Glase zunächst hexagonale Kristalle (Form I) aus, die zwischen gekreuzten Nicols dunkel sind. Diese wandeln sich bei weiterer Abkühlung in eine andere, stark doppelbrechende Modifikation

(Form II) unbekannter Kristallform um. Der Umwandlungspunkt wurde nicht bestimmt, jedoch ist es wahrscheinlich, daß der von Estreicher[72]) angegebene Schmelzpunkt von -227^0 in Wahrheit der Umwandlungspunkt der beiden Modifikationen ist.

Auch Kamerlingh Onnes und Perrier[65]) beobachteten zwei feste Modifikationen des Sauerstoffs, eine blaugraue undurchsichtige und eine glasartige durchsichtige, mit einem Umwandlungspunkt bei etwa -225^0. Sie stellten ferner fest, daß beim Erstarren (bei -219^0) die magnetische Suszeptibilität auf etwa den dritten Teil sinkt, bei -240^0 nochmals auf die Hälfte. Eucken[60b]) bestimmte den Umwandlungspunkt kalorimetrisch wenig tiefer zu $-230{,}6^0$ und die Umwandlungswärme zu $-167{,}4$ cal. Er fand noch einen zweiten Umwandlungspunkt bei $-255{,}6^0$, an dem eine verhältnismäßig träge Umwandlung mit einer Wärmetönung von 17,5 cal stattfindet.

Sauerstoff als Mischungsbestandteil.

Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser ist wesentlich größer als die des Wasserstoffs und nimmt wie die der anderen Gase mit steigender Temperatur ab. Nach Winkler[73]) ist der Absorptionskoeffizient (Vol. O_2 bei 0^0 und 76 cm Druck, die in 1 Vol. Wasser unter dem Sauerstoffpartialdruck von 1 Atmosphäre gelöst sind) bei verschiedenen Temperaturen (Auswahl):

0^0	0,04890	18^0	0,03220
4^0	0,04397	20^0	0,03102
8^0	0,03983	25^0	0,02831
10^0	0,03802	30^0	0,02608
15^0	0,03415	35^0	0,02440

Die von Bohr und Bock[74]) erhaltenen Zahlen sind etwa 2 Proz. größer.

Nach Geffcken[75]) ist die sog. Ostwaldsche Löslichkeit, d. h. die Konstante im Henryschen Gesetz ($l = C_{fl} : C_g = g\,O_2$ in 1 ccm Lösung : $g\,O_2$ in 1 ccm Gas)

$$l_{25^0} = 0{,}03080 \qquad l_{15^0} = 0{,}03630.$$

Von Geffcken wurde auch die Löslichkeit von Sauerstoff in wäßrigen Salz-, Alkali- und Säurelösungen untersucht; einige Werte sind in folgender Tabelle enthalten, in der m die molare Konzentration des Elektrolyten bedeutet:

	bei 25^0						bei 15^0						
m =	0,5	1	2	3	4	5	0,5	1	2	3	4	5	36
HNO_3	0,0 302	295	284				348	336	315				
HCl	0,0 296	287	267				344	327	299				
$^1/_2\,H_2SO_4$	0,0 288	275	251	229	209	194	338	319	335	256	233	213	275[76])
$NaCl$	0,0 262	223	158				308	260	182				
$^1/_2\,K_2SO_4$	0,0 253	207					294	237					
KOH	0,0 252	206					291	234					
$NaOH$	0,0 250	204	133				288	231	152				

Der Diffusionskoeffizient des gelösten Sauerstoffs in Wasser beträgt nach Carlson[78]) bei 16^0 1,607 cm^2/Tage.

Der Invasionskoeffizient, d. i. das Gasvolumen, das aus dem Gasraum ins Wasser durch die Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit geht, wenn der Unterschied des Sauerstoffpartialdrucks in der Gasphase gegen den os-

motischen Druck des gelösten Gases 1 Atm. beträgt, wurde für 37⁰ (Bluttemperatur) von Krogh[79]) bestimmt. Diese Zahl spielt bei der Behandlung des Gaswechsels im Organismus eine wichtige Rolle. Die Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs in Flüssigkeiten unter verschiedenen Bedingungen mit Hilfe einer einfachen Apparatur hat Becker[83a]) gemessen.

Die Löslichkeit des Gases in Benzol wurde von Luther und Goldberg[77]) gemessen; ein Liter eines mit Luft gesättigten Benzols enthält etwa 1,5 bis 2 Millimole Sauerstoff. Wesentlich größer ist die Löslichkeit in Alkohol (99,7 Proz.), nach Timofejeff[80]) ist der Absorptionskoeffizient:

$$0{,}2337 - 0{,}00074688\,t + 0{,}000003288\,t^2.$$

Beinahe doppelt so groß ist die Löslichkeit in Äther (Christow[81])), was mit dessen geringerer Oberflächenspannung zusammenhängt. Hier beträgt der Absorptionskoeffizient 0,4235 und ist nahezu temperaturunabhängig. Über Löslichkeit des Gases in anderen organischen Lösungsmitteln s. bei F. Fischer und Pfleiderer[81a]).

Über die Löslichkeit des Sauerstoffs in Glycerin- und in Zuckerlösungen hat C. Müller[82]) gearbeitet und ein Minimum der Löslichkeit bei einer bestimmten Konzentration des gelösten Stoffes beobachtet, das aber von Hammel[83]) nicht bestätigen konnte.

Eingehend ist die Löslichkeit des Sauerstoffs in geschmolzenem Silber untersucht. Unterhalb des Schmelzpunkts löst das feste Silber nur sehr geringe Mengen Sauerstoff, beim Schmelzpunkt (gegen 960⁰) steigt die Löslichlichkeit beträchtlich, um dann mit wachsender Temperatur wieder abzunehmen:

Temp.	Bei 1 Atm. Sauerstoffdruck gelöste ccm O_2	
	in 1 g Ag	in 1 ccm Ag
923⁰	0,059	0,59
973⁰	2,135	20,28
1024⁰	2,056	19,53
1075⁰	1,939	18,42
1125⁰	1,849	17,56

Bei wechselndem Druck ist die gelöste Gasmenge annähernd der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional, was auch in anderen Fällen (Sieverts[84])) beobachtet und dahin gedeutet wird, daß das gelöste Gas sich in atomarem Zustande befindet.

Zusatz von Gold zum Silber zu etwa gleichen Teilen setzt die Löslichkeit bis auf den zehnten Teil herab; jedoch folgt auch die Legierung dem Quadratwurzelgesetz.

Von flüssigem Kupfer wird Sauerstoff in Form von Kupferoxydul gelöst und beim Erstarren auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre nicht abgegeben, weil der Dissoziationsdruck des sich abscheidenden Oxyduls sehr klein ist (Heyn[85])).

Über die seit Döbereiner bekannte und vielfach verwendete Adsorption des Sauerstoffs an Platin verdankt man Mond, Ramsay und Shields[86]) genaue Messungen. Danach enthält das fein verteilte, mit Luft oder Sauerstoff in Berührung gekommene Platin (Platinschwarz, Platinmohr) stets größere Mengen Sauerstoff; bei 100⁰ getrocknetes Schwarz enthält etwas weniger als 100 Volumina, d. h. etwa 0,7 Prozent. Bei gewöhnlicher Tem-

peratur läßt sich das Gas im Vakuum nicht entfernen, auch wird beim Erhitzen des Platinschwarzes mehr Sauerstoff aufgenommen als in der Kälte. Die Hauptmenge des aufgenommenen Sauerstoffs wird beim Erhitzen auf 350° abgegeben, der Rest erst bei Rotglut. Aus diesem Verhalten sowie aus den chemischen Reaktionen des Platinschwarzes (Bläuung von Jodkaliumstärke usw.) ist besonders nach Engler und Wöhler[87]) der Schluß zu ziehen, daß der Sauerstoff chemisch in Form eines Platinoxyds gebunden ist; s. dazu Willstätter[87a]).

Die Adsorption des Sauerstoffs an Holzkohle ist u. a. von Homfray[88]) gemessen. Wie weit es sich bei diesem Vorgange um die Bildung einer festen Lösung von Kohle und Sauerstoff oder um eigentliche Adsorption im Sinne einer Verdichtung des Gases an der Oberfläche der Kohle handelt, ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden; vgl. hierzu Freundlich[88a]), ferner Wilson[89]).

Die atmosphärische Luft

ist im wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Argon, das kleine Mengen von Helium, Neon, Krypton, Xenon, ferner wechselnde Mengen von Kohlendioxyd und Wasserdampf enthält; außerdem fehlen fast nie gewisse flüchtige Stickstoffverbindungen wie Ammoniak und salpetrige Säure.

Durch besondere örtliche Verhältnisse ist weiter das Vorkommen anderer Stoffe bedingt: die Seeluft enthält meistens geringe Mengen fester Salze wie Kochsalz in äußerst feiner Verteilung, die über den Vulkanen lagernde Atmosphäre Schwefeldioxyd. Die Nähe industrieller Betriebe und menschlicher Wohnungen verursacht das Vorkommen von Ruß, Staub, verschiedenen Gasen (Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd u. a.) sowie von Mikroorganismen in der Atmosphäre. Da die Zusammensetzung der Luft in früheren geologischen Perioden sicher eine andere war als jetzt und in langen Zeitläuften weiteren Veränderungen unterworfen sein wird, so sind Luftanalysen von großer allgemeiner Bedeutung. Die erste Präzisionsmessung des Sauerstoffs in der Luft hat Cavendish 1781 ausgeführt; wenn man berücksichtigt, daß sein Wert (20,85 Proz.) nur um etwa 0,08 Proz. von dem jetzt angenommenen Mittelwert abweicht, so fordert diese Genauigkeit hohe Bewunderung heraus. Später führten u. a. Gay-Lussac, Davy, Saussure nach verschiedenen Verfahren Luftanalysen aus; aus neuerer Zeit sind besonders Bunsen*), Regnault[90]), Leduc[91]), Kreußler[92]), Hempel**) zu nennen.

Regnault hat Luft von den verschiedensten Gegenden der Erde untersucht, mit dem Ergebnis, daß der Sauerstoffgehalt der Luft merklichen, aber geringfügigen Schwankungen (einige hundertstel Prozente) unterworfen ist; der Mittelwert war etwa 20,95 Proz.; in einigen abnormen Fällen (Meerbusen von Bengalen, Ganges)[93]) ging der Wert bis auf 20,4 Proz. herunter. Hempel bestätigte im wesentlichen die Ergebnisse Regnaults; er nimmt als Mittelwert 20,93 Proz. an.

Über den Kohlendioxydgehalt der Luft sind sehr zahlreiche Messungen ausgeführt worden, die Blochmann[94]) kritisch gesichtet hat. Danach enthalten 10000 Vol. Luft durchschnittlich 3 Vol. CO_2; die Schwankungen sind unter normalen Verhältnissen gering und bewegen sich zwischen 2,5 und 3,5 Vol. Bei Nebel und bedecktem Himmel sowie bei Schnee und Regen ist der Gehalt an Kohlendioxyd etwas höher, auch scheint er von der Tages-

*) Gasometrische Methoden.
**) Gasanalytische Methoden.

zeit abhängig zu sein, derart, daß die Luft über dem Festlande bei Tage etwas weniger Kohlendioxyd enthält als bei der Nacht, im übrigen ist der Gehalt über dem Lande und der See nicht wesentlich verschieden; dagegen erhöhen ihn außergewöhnliche barometrische Depressionen. Die annähernde Konstanz des Gehalts an Kohlendioxyd beweist, daß dessen Vermehrung seitens vulkanischer Tätigkeit sowie der vielfachen Verbrennungsvorgänge kohlenstoffhaltiger Stoffe durch den Kohlendioxydverbrauch der Pflanzen etwa ausgeglichen wird; daneben wirkt noch das Meer als mächtiger Regulator, das einerseits bei Überdruck große Mengen Kohlendioxyd aufzunehmen, andererseits wieder abzugeben vermag, falls der Kohlensäuredruck in der Atmosphäre unter einen bestimmten Wert gesunken ist; hierbei spielt auch die Bildung und der Zerfall der Bicarbonate eine Rolle. In großen Städten und namentlich in bewohnten Räumen kann der Kohlendioxydgehalt natürlich beträchtlich höher werden. Bezüglich weiterer Literatur s. [95]).

Der Gehalt der Luft an Wasserdampf ist größeren Schwankungen ausgesetzt und entspricht in der Regel nicht dem Zustande der Sättigung bei den betreffenden Druck- und Temperaturverhältnissen.

Nach Regnaults Messungen [96]) enthält 1 Liter Luft unter Atmosphärendruck bei verschiedenen Temperaturen folgende Mengen Wasserdampf (mg):

t		t	
-20^0	1,058	$+15^0$	12,738
-15^0	1,567	$+20^0$	17,147
-10^0	2,299	$+25^0$	22,830
-5^0	3,355	$+30^0$	30,079
0^0	4,868	$+35^0$	39,232
$+5^0$	6,789	$+40^0$	50,677
$+10^0$	9,356		

Über die in der Luft nach Trocknung mit verschiedenen Trockenmitteln noch verbleibenden Wassermengen s. Dibbits [97]), Morley [98]).

Von Gautier [99]) sind die brennbaren Gase der Atmosphäre untersucht worden; Pariser Straßenluft enthielt in 100 l Mengen, die 12 mg Kohlenstoff und 4 mg Wasserstoff entsprachen, die Menge an Kohlenoxyd soll zwischen 1 und 2 mg schwanken, der Wasserstoffgehalt 0,01 Volumprozent betragen, doch dürfte diese Angabe nach Rayleigh [100]) zu hoch gegriffen sein. See- und Höhenluft enthalten weit geringere Mengen an brennbaren Gasen.

Der Ozongehalt der Luft ist früher häufig überschätzt worden, da vielfach Verwechslungen mit salpetriger Säure und Wasserstoffperoxyd vorgekommen sind; er schwankt je nach den äußeren Bedingungen (Örtlichkeit, Jahreszeit usw.) zwischen 0,002 und 0,01 mg in 100 l Luft [101]). Inwieweit das Ozon für die natürliche oder künstliche Luftreinigung von Bedeutung ist, steht noch dahin, da unter den in Betracht kommenden Bedingungen weder eine physiologische, noch eine keimtötende, noch eine desodorierende Wirkung des Ozons in der Luft mit Sicherheit festgestellt ist. Hartley [102]) hat nachgewiesen, daß Ozon ein regelmäßiger Bestandteil der oberen Schichten der Atmosphäre ist und hier in größerer Menge vorkommt als in den unteren; wahrscheinlich wird es in der oberen Atmosphäre durch die ultraviolette Strahlung der Sonne gebildet und in den unteren Schichten teilweise wieder zerstört [103]). Nach Hayhurst und Pring [104]) ist der Ozongehalt in der Nähe der Oberfläche sowie in mittleren Höhen unterhalb der Grenze der Nachweisbarkeit

(0,003 mg in 10 cbm Luft); erst in sehr großen Höhen (11 engl. Meilen) fanden sie kleine Ozonmengen.

Da die Atmosphäre stets Wasserstoff enthält, so ist auch die Möglichkeit der Bildung von Hydroperoxyd gegeben, tatsächlich ist es auch von verschiedenen Beobachtern[105]) nachgewiesen worden; seine Menge ist äußerst gering; nach Schöne[106]) sollen in 100 l Luft 4×10^{-8} g vorkommen, doch dürfte die Zahl sehr unsicher sein.

Besonderes Interesse für den Chemiker beanspruchen die in der Atmosphäre enthaltenen Edelgase, deren Erforschung im Jahre 1894 mit der wichtigen Entdeckung des Argons durch Rayleigh und Ramsay beginnt[107]).

Die Mengen der seltenen Gase in der Luft genau zu bestimmen, ist ziemlich schwierig; Travers[108]) leitet aus den Gasmengen, die bei der Destillation der flüssigen Luft oder des Argons erhalten werden, folgende Tabelle ab:

Helium	1—2	Teile	in	1000000	Teilen Luft
Neon	1—2	„	in	100000	„ „
Argon	0,937	„	in	100	„ „
Krypton	1	„	in	1000000	„ „
Xenon	1	„	in	20000000	„ „

Ein Verfahren zur Luftanalyse durch fraktionierte Kondensation ist von E. Erdmann[121]) ausgebildet worden. Eine chemische Methode zur Untersuchung geringer Mengen unter vermindertem Druck stammt von Guye und Germann[122]).

Ferner ist in der Atmosphäre noch Ammoniak, hauptsächlich in Form von Ammonium-Bicarbonat, -Nitrit und -Nitrat enthalten. Die Bildung der Ammoniumverbindungen ist teils auf elektrische Wirkungen in der Atmosphäre zurückzuführen, teils sind die Stoffe durch Zersetzung gewisser organischer Verbindungen aus dem Erdboden in die Luft gelangt. Die Mengen an Ammoniak schwanken beträchtlich je nach den örtlichen Verhältnissen, der Jahres- und Tageszeit zwischen 0,1 und 40 Gewichtsteilen in 10^6 Gewichtsteilen Luft.

Schließlich ist noch das Vorkommen fester Stoffe in der Atmosphäre zu erwähnen, die teils anorganischer, teils organischer Natur sind. Zu ihrer Bestimmung hat Pasteur[123]) ein originelles Verfahren angegeben; er saugt ein großes Luftvolumen durch ein Glasrohr, in dem sich ein Stopfen aus Kollodiumwolle befindet; nach dessen Auflösung in Ätheralkohol bleiben die suspendierten festen Stoffe, soweit sie nicht löslich sind, zurück. Die anorganischen festen Stoffe dürften häufig kosmischen Ursprungs sein, dafür spricht das Vorkommen gewisser Metalle (gediegenes Eisen, Nickel u. a.) auf den Eisfeldern Nordspitzbergens[124a]). Anderseits hat Hartley[124b]) auf spektroskopischem Wege im Straßenstaub Londons u. a. Blei, Nickel und Kupfer gefunden.

In den oberen Schichten der Atmosphäre ist die Zusammensetzung der Luft eine andere. Direkte Analysen von Luftproben, die von Wigand[125]) bei Freiballonfahrten bis 9000 m Höhe gesammelt wurden, ergaben, allerdings mit der Unsicherheit, die so wenigen (4) Gelegenheitsbeobachtungen zukommt, daß der CO_2-Gehalt mit wachsender Höhe abnimmt, während der Gehalt an Edelgasen (Ne, He) und Wasserstoff wächst.

Eingehende Berechnungen über die Wirkung der Schwerkraft auf die Zusammensetzung der Luft in verschiedener Höhe verdanken wir namentlich Wegener[126]). Danach muß mit zunehmender Höhe allmählich der Sauerstoff zugunsten des leichteren Stickstoffs verschwinden, während in noch

größerer Höhe — und zwar wegen des großen Dichteunterschiedes mit ziemlich scharfer Grenze — sich eine vorwiegend aus Wasserstoff bestehende Schicht darüberlagert; diese Grenze wird bei etwa 70 km Höhe angenommen, in Übereinstimmung mit gewissen astronomischen (Aufleuchten und Farbe der Sternschnuppen und Meteore, Höhe und Spektrum der Polarlichter), meteorologischen (leuchtende Nachtwolken) und akustischen Beobachtungen (totale Schallreflexion). Oberhalb etwa 200 km soll ein noch leichteres, von Wegener als Geocoronium bezeichnetes Element überwiegen.

Abgesehen von der Schwerkraft ist in den oberen Luftschichten noch die ultraviolette Sonnenstrahlung zu berücksichtigen, die, wie schon beim Ozongehalte erwähnt, zu bestimmten Reaktionen Veranlassung gibt. So geht aus den interessanten Versuchen Coehns[127]) über die Zersetzung des Wasserdampfes durch ultraviolettes Licht hervor, daß auch in den oberen Schichten der Atmosphäre eine Dissoziation des Wassers in merklichem Betrage anzunehmen ist.

Die drei Hauptbestandteile der Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Argon, sind nach Rechnungen Leducs[22]) in folgenden Mengen vorhanden:

	Stickstoff	Sauerstoff	Argon
Gewichtsprozente	75,5	23,2	1,3
Volumprozente	78,06	21,0	0,94

Der Sauerstoff soll nach den genauen Messungen von Morley[128]) und von Guye[129]) je nach Zeit (Barometerstand) und Ort Schwankungen bis zu 0,1 Proz. unterliegen.

Die physikalischen Eigenschaften der Luft sind aus denen der Komponenten nach der Mischungsregel berechenbar.

1 l trockener, von Kohlendioxyd befreiter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck

nach Regnault[130])	1,29349 g
„ Leduc[131]).	1,2933 g
„ Rayleigh[132])	1,29327 g
„ Guye[129]) (1917)	1,2928 g

Guye macht auf deutliche Schwankungen sowohl der Luftdichte als des Sauerstoffgehalts aufmerksam, bemerkt aber, daß diese jene nicht völlig erklären und wohl die Staubteilchen der Atmosphäre dazu heranzuziehen seien (s. a. Loomis und Morley[128])).

Über die Abweichungen vom Boyleschen Gesetze bei hohen Drucken verdankt man Amagat[133]) genaue Messungen. Das Produkt $p \cdot v$ ist bei verschiedenen Drucken p, falls pv bei 0,76 m = 1 gesetzt wird, bei 22°:

p (in m Hg)	p·v	p (in m Hg)	p·v
45,25	0,9811	84,22	0,9829
55,50	0,9810	101,47	0,9903
64,00	0,9806	177,60	1,0452
72,16	0,9811	214,54	1,0810

Ist das Luftvolumen bei 1 Atm. und 15° = 1000, so zeigt es bei gleicher Temperatur und verschiedenen Drucken folgende Werte:

Druck	750	1000	1500	2500	3000 Atm.
Volumen . . .	2,200	1,974	1,709	1,469	1,401

Neubestimmungen dieser Abweichungen bei hohen Drucken und den Temperaturen 0° und —79,1° hat Koch[134]) ausgeführt:

p	= 1	25	50	75	100	125	150	175	200 Atm.
$(pv)_{0^0}$	= 1,000	0,9821	9732	9682	9656	9685	9762	9875	1,0016
$(pv)_{-79.1^0}$	= 0,7097	6628	6199	5820	5572	5495	5540	5715	5960

Beim Vergleich mit den obigen Zahlen von Amagat ist die verschiedene Druckeinheit (m Hg und 0,76 m Hg) sowie die abweichende Temperatur zu beachten. Bei noch tieferen Temperaturen (— 70 ^{0} bis — 145 ^{0}) und Drucken zwischen 25 und 60 Atm. hat Penning[133a]) die Isochoren der Luft nach dem piezometrischen Verfahren genau aufgenommen; sie bilden kontinuierliche Kurven. Die Isothermen anderer Sauerstoff-Stickstoff-Mischungen (mit 50 und 75 proz. O_2) in der Nähe des kritischen Punktes haben Kuenen und Mitarbeiter[134d]) bestimmt.

Nach den wohl genauesten Messungen von Holborn und Otto[134a]) lassen sich innerhalb eines größeren Temperaturgebiets die Isothermen der Luft durch folgende Beziehung darstellen: $p \cdot v = A + Bp + Cp^2$

t	A	$B \cdot 10^3$	$C \cdot 10^6$
0^0	1,00080	— 0,79333	5,2222
50^0	1,18397	— 0,18517	3,7611
100^0	1,36713	+ 0,20933	3,1000
150^0	1,55030	+ 0,50000	2,3333
200^0	1,73317	+ 0,72317	1,8167

vgl. Cath und Kamerlingh Onnes[134b]).

Bei sehr geringen Drucken, 6 mm und darunter, folgt die Luft dem Boyleschen Gesetze mit vollkommener Strenge[134c]).

Der Ausdehnungskoeffizient ist nach Amagat[135]) für trockene Luft: 0,00367, für feuchte Luft: 0,00368 bis 0,00369.

Die innere Reibung in absolutem Maß (s. a. Rankine[136])) beträgt nach den sehr genauen Messungen von Gilchrist[137]) bei 20,2 ^{0} $\eta = 1812{,}2 \cdot 10^{-7}$. Millikan[138]) berechnet aus 5 sehr nahe übereinstimmenden Werten verschiedener Beobachter (einschl. Gilchrist) zwischen 12 ^{0} und 30 ^{0}

$$\eta_t = 0{,}00018240 - 0{,}000000493\ (23 - t).$$

Für sehr tiefe Temperaturen liegen Messungen der Zähigkeit durch Vogel[114]) vor.

Die spezifische Wärme der Luft bei konstantem Druck beträgt nach Regnault[140]) zwischen 0 ^{0} und 100 ^{0} 0,2374, nach E. Wiedemann[141]) zwischen 20 ^{0} und 100 ^{0} 0,2389 (vgl. auch Witkowski[142])).

Neuere Messungen von Swann[143]) ergaben höhere Werte, nämlich (nach Berichtigung für den kalorischen Wert der Wattsekunde) 0,2414 bei 20 ^{0} und 0,2428 bei 100 ^{0}, und in Übereinstimmung mit diesen fanden in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Scheel und Heuse[144]) durch Zuführung elektrischer Energie zu strömender Luft bei geringer Temperaturerhöhung die wahre spezifische Wärme bei

	+ 20 ^{0}	— 78 ^{0}	— 183 ^{0}
zu	$c_p = 0{,}2408$	0,2432	0,2525,

Zahlen, die sich bei Benutzung des heute mit 0,2390 angenommenen kalorischen Wertes der Wattsekunde noch um 3 bis 4 Einheiten der letzten Dezimale erhöhen. In naher Übereinstimmung berechnet Moody[145]) aus dem von ihm neu bestimmten Verhältnis der spezifischen Wärmen thermodynamisch für 20 ^{0} $c_p = 0{,}24118$.

Diesen Werten stehen allerdings die erheblich niedrigeren von Partington[146]) gegenüber, der aus seinen eigenen Messungen von c_p/c_v bei 17^0 c_p zu 0,2391, später sogar zu 0,2387 berechnet.

Die Änderung der Molarwärme mit der Temperatur läßt sich nach Partington und Shilling[146a]) aus Bestimmungen der Schallgeschwindigkeit bis 700^0 C. durch die Formel: $C_v = 4{,}849 + 0{,}000358 \cdot T$ ausdrücken.

Den Einfluß des Druckes auf die spezifische Wärme der Luft haben in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt Holborn und Jakob[147]) bestimmt; für die mittlere Temperatur von 60^0 finden sie nach dem Strömungsverfahren mit nicht getrockneter Atmosphärenluft

bei dem Druck von	1	25	50	100	150	200 kg/cm²
$c_p =$	0,2415	0,2490	0,2554	0,2690	0,2821	0,2925

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Luft c_p/c_v ist sehr häufig, teils durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit, teils durch adiabatische Ausdehnung ermittelt worden. Die neuesten Messungen in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch Grüneisen und Merkel[148]) ergaben bei 0^0 und 1 Atm. Druck für die Schallgeschwindigkeit 331,57 m/sec, und für c_p/c_v 1,4034 oder auf unendliche Verdünnung korrigiert 1,4017.

Nach dem Verfahren der adiabatischen Ausdehnung fand Moody[145]) bei 20^0 und 1 Atm. 1,4011, Partington[146]) in naher Übereinstimmung mit Grüneisen bei 17^0 1,4034 und auf unendliche Verdünnung reduziert 1,4027. Mit steigender Temperatur nimmt nach Partington und Shilling[146a]) c_p/c_v bis auf 1,379 bei 800^0 C. ab. Mit dem Druck nimmt c_p/c_v merklich (Schöler[149])), bei hohen Drucken stark zu. Nach Koch[134]) beträgt bei Drucken von

	25	50	100	150	200 Atm.
c_p/c_v bei 0^0	1,473	1,530	1,646	1,739	1,828
c_p/c_v bei $-79{,}3^0$	1,569	1,767	2,200	2,469	2,333

Für die Wärmeleitfähigkeit leiten Hercus und Laby[150]) aus eigenen, die Konvektion vermeidenden und älteren Messungen als wahrscheinlichsten Wert $k = 5{,}22 \cdot 10^{-5}$ bei 0^0 ab. Die Temperaturabhängigkeit des Wärmeleitvermögens zwischen -190^0 und $+100^0$ hat Eucken[120]) gemessen.

Als Brechungsindex trockner Luft finden C. u. M. Cuthbertson[40]) bei den Wellenlängen:

$\lambda =$	6563	5790	5461	4861 Å.-E.
$n = 1{,}000$	29192	29298	29360	29511

in hinreichender Übereinstimmung mit der Refraktion und Dispersion der Luftbestandteile. Traub[151]) bestimmte für die grüne Quecksilberlinie ($\lambda = 5462$ Å.-E.) n zu 1,00029327 und maß auch die Dispersion im Ultraviolett bis 1854 Å.-E., Quarder[151a]) im Bereich von 5792 bis 2618 Å.-E. Über ein weiteres Spektralgebiet erstrecken sich die älteren Messungen von Kayser und Runge[176]):

Fraunhofer-Linie:	A	B	C	D	E	F	G	H	K
bei 0^0 $n = 1{,}000$	2905	2911	2914	2922	2933	2943	2962	2978	2980
L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U
2987	2993	3003	3015	3023	3031	3043	3053	3064	3075

$\lambda =$	255	236 $\mu\mu$
$n_0 = 1{,}000$	3159	3220

Für weißes Licht rechnet man mit $n_0 = 1{,}000294$. Den Einfluß des Druckes auf die Lichtbrechung haben Posejpal[177]) und Traub[151]) untersucht. Die

Abhängigkeit des Brechungsexponenten für die grüne Hg-Linie (5461 Å-E) vom Druck p läßt sich nach Zwetsch[151b]) in Übereinstimmung mit Posejpal nach $n - 1 = Kp(1 + \beta p)$ darstellen; $K \cdot 10^6 = 0{,}38150 \pm 0{,}00027$, $\beta \cdot 10^5 = 0{,}667 \pm 0{,}087$, gültig für 0° C, 760 mm Druck und Normalschwere.

Die Dielektrizitätskonstante, die ja gleich dem Quadrat des Brechungsindex sein soll, folgt noch Occhialini und Bodareu[178]) dieser Maxwellschen Beziehung streng bis zu 350 Atm. Für 0° und 1 Atm. Druck hat sie, auf unendlich lange Wellen bezogen, den Wert 1,00059. Ihre Änderung mit der Temperatur hat Verain[179]) untersucht. Einen kleineren Wert für die Dielektrizitätskonstante 1,000540 (0° und 1 Atm. gibt Fritts[40c]) an.

Die magnetische Suszeptibilität der Luft setzt sich additiv aus denen ihrer Bestandteile zusammen, wobei der starke Paramagnetismus des Sauerstoffs bei weitem überwiegt. Bei 20° wurde von Také Soné[41]) die Massensuszeptibilität zu $\chi = +23{,}8 \cdot 10^{-6}$ bestimmt.

Über die Löslichkeit der Luft in Wasser bei verschiedenen Temperaturen unterrichtet folgende Tabelle von Winkler[152]). Unter O_2 und $N_2 + Ar$ sind die Anzahl ccm (bei 0° und 76 cm Druck) von Sauerstoff und (Stickstoff + Argon) verzeichnet, die in 1000 ccm Luft bei der Temperatur t gelöst sind.

t	ccm/l			Proz. O_2 in der gelösten Luft
	O_2	$N_2 + Ar$	Summe	
0°	10,19	18,99	29,18	34,91
2°	9,64	18,05	27,69	34,82
4°	9,14	17,18	26,32	34,74
6°	8,68	16,38	25,06	34,65
8°	8,26	15,64	23,90	34,56
10°	7,87	14,97	22,84	34,47
12°	7,52	14,35	21,87	34,38
14°	7,19	13,78	20,97	34,30
16°	6,89	13,25	20,14	34,21
18°	6,61	12,77	19,38	34,12
20°	6,36	12,32	18,68	34,03
22°	6,11	11,90	18,01	33,95
24°	5,89	11,49	17,38	33,86
26°	5,67	11,12	16,79	33,77
28°	5,46	10,75	16,21	33,68
30°	5,26	10,38	15,64	33,60

Die gelöste Luft ist somit wesentlich sauerstoffreicher.

Über den Verlauf der Sättigung des Wassers mit Luft unter verschiedenen Bedingungen haben Adenay und Becker[153]) eingehende Untersuchungen angestellt.

Carlson[154]) gibt auf Grund von fünf Meßreihen verschiedener Autoren und mit Hilfe thermodynamischer Interpolation für die Löslichkeit des Sauerstoffs aus der Luft folgende Werte mit einer Unsicherheit von höchstens 0,01 ccm.

t	ccm O_2/l Wasser	t	ccm O_2/l Wasser
0°	10,26	14°	7,36
2°	9,73	16°	7,07
4°	9,25	18°	6,80
6°	8,80	20°	6,55
8°	8,39	22°	6,32
10°	8,02	24°	6,10
12°	7,67	25°	6,00

Die Werte sind namentlich bei höheren Temperaturen größer als die von Winkler.

Die Löslichkeitserniedrigung des Luftsauerstoffs in Wasser bei 25° durch gleichzeitig gelöste Salze (in der Konzentration m mol/l) gegenüber der Löslichkeit in reinem Wasser von 5,78 ccm/l geht aus folgender Übersicht von Mc Arthur[155]) hervor:

m	1/8	1/4	1/2	1	2	3	4
LiCl	5,63	5,49	5,17	4,59	3,63	1,97	1,12
NaCl	5,52	5,30	4,92	4,20	3,05	2,24	1,62
KCl	5,52	5,30	4,98	4,26	3,21	2,36	1,86
RbCl	5,65	—	—	—	—	—	—
CsCl	5,67	—	—	—	—	—	—
NaBr	5,65	5,52	5,15	4,47	3,37	2,57	2,02
KBr	—	5,29	—	—	3,27	—	1,84
KJ	5,65	5,49	5,20	4,75	3,77	—	—
KNO_3	—	5,49	5,11	4,61	3,65	—	—
Na_2SO_4	5,04	4,60	3,97	3,00	—	—	—
K_2SO_4	5,11	4,66	3,89	—	—	—	—
$MgCl_2$	5,35	5,04	4,37	3,18	2,22	—	0,78
$BaCl_2$	5,40	5,04	4,27	3,10	—	—	—
$CaCl_2$	—	5,08	—	3,71	—	—	—
NH_4Cl	2,31	1,16	—	0,07	—	—	—
Zucker	5,40	4,82	4,39	3,20	1,84	—	—

Bemerkenswert ist die außerordentliche Löslichkeitserniedrigung durch gelöstes Chlorammonium.

Flüssige Luft.

Die ersten erfolgreichen Versuche zur Darstellung von flüssiger Luft verdankt man Cailletet[156]) (1877), der durch adiabatische Expansion von kohlensäurefreier, auf 200 Atmosphären komprimierter Luft diese in Form eines weißen Nebels erhielt; die eigentliche Verflüssigung der Luft wurde von Cailletet durch Kompression auf 200 Atmosphären und gleichzeitige Abkühlung mit flüssigem Stickoxydul erreicht. Später wurde sie auch von Olszewski und Wroblewski sowie von Dewar und Kamerlingh Onnes[157]) erhalten und untersucht. Das Verdienst, die Luft in großen Mengen verflüssigt und die flüssige Luft der Technik nutzbar gemacht zu haben, gebührt in erster Linie Linde[158]); das gleiche Prinzip wurde von Hampson[159]) bei seinen Maschinen angewendet. Die von Linde benutzte Methode beruht auf der Anwendung des Joule-Thomson-Effektes. Läßt man Luft aus einem Raume von hohem Druck durch ein Ventil in einen zweiten Raum von niederem Druck ausströmen, ohne daß das Gas äußere Arbeit zu leisten braucht, so kühlt es sich infolge der Änderung seiner inneren Energie ab. Diese Abkühlung ist um so größer, je größer die Druckdifferenz in den beiden Räumen ist, ferner ist sie etwa dem Quadrat der absoluten Temperatur des komprimierten Gases proportional. In den Verflüssigern von Linde und Hampson werden die an sich kleinen Abkühlungen durch eine sinnreiche Anordnung summiert, sodaß man schließlich bis zu Temperaturen unter — 200° gelangt, die somit — im Gegensatz zu dem von Cailletet angewendeten Verfahren — ohne Anwendung von Kältemitteln, etwa von flüssigem Äthylen oder Stickoxydul, erreicht werden.

In der technischen Ausgestaltung dieses Gedankens sind wesentlich drei Verfahren erkennbar. Die ursprüngliche Lindesche Anordnung[160]) läßt die komprimierte Luft einfach sich ausdehnen, sodaß sie sich ohne Leistung äußerer

Arbeit lediglich infolge ihrer „inneren Arbeit" abkühlt. Hierbei ist wesentlich, eine möglichst große Druckdifferenz herzustellen (denn die Abkühlung ist dieser proportional), andrerseits aber ein möglichst geringes Druckverhältnis, um die äußere Kompressionsarbeit nicht zu sehr anwachsen zu lassen.

Demgegenüber lassen die Verfahren von Claude[161]), Mewes[162]), Pictet[163]) u. a. die expandierende Luft durch Zurückschieben eines Kolbens oder Treiben einer Turbine (Pictet) adiabatisch äußere Arbeit leisten, gewinnen also einen Teil der Kompressionsarbeit als Expansionsarbeit zurück. Die Schwierigkeit hierbei liegt in der Anwendung eines bei so tiefen Temperaturen noch flüssigen Schmiermittels für die Expansionsmaschine. Die flüssige Luft selbst erwies sich dafür als geeignet.

Heylandt[14]) kombiniert beide Verfahren in sehr wirkungsvoller Weise und erspart dadurch gegenüber dem Lindeverfahren bis 25 Proz. Arbeitsaufwand. Seine besondere Konstruktion des Expansionszylinders gestattet ihm eine Schmierung mit gewöhnlichem Kompressoröl.

Die wirtschaftliche Bedeutung der Luftverflüssigung ist seit ihrer Erfindung sehr rasch gewachsen. Nach Schätzung wurden 1919 aus flüssiger Luft etwa 65 Millionen cbm Sauerstoff und 320 Millionen cbm Stickstoff gewonnen*).

Eigenschaften. Flüssige Luft stellt eine bläuliche Flüssigkeit dar, die zweckmäßig in Gefäßen mit evakuierter versilberter Doppelwandung nach Dewar-Weinhold aufbewahrt wird. Da der Stickstoff leichter siedet, ändert sich die Zusammensetzung der flüssigen Luft beim Aufbewahren stetig und sie nähert sich in ihren Eigenschaften dem reinen Sauerstoff.

Die Dichte der siedenden flüssigen Luft und anderer Sauerstoff-Stickstoffgemische ist von Ladenburg und Krügel[164]) mit Hilfe eines silbernen Senkkörpers bestimmt worden:

Sauerstoffgehalt x :	53,6	72,15	94,4 %
Dichte d :	1,015	1,068	1,133

oder $d = 0{,}86 + 0{,}00289\,x$

Die Oberflächenspannung flüssiger Luft hat Magini[139]) mit seiner Bläschenmethode aus dem Druck bestimmt, mit dem ein Gasstrom aus einer Kapillare bekannter Weite in die Flüssigkeit eintritt. Er fand bei $-190{,}5^0$ und 65 Proz. Sauerstoffgehalt 11,91 Dyn/cm.

Der Siedepunkt der flüssigen Luft liegt nach Wroblewski[165]) bei $-192{,}2^0$. Nach Olszewski[166]) findet zwischen Dampfdruck und Temperatur folgende Abhängigkeit statt:

Druck:	1,0	4,0	6,8	12,5	14,0	20,0	27,5	33,0	39,0 Atm.
Temp.:	— 191,4	— 176	— 169	— 160,5	— 158,5	— 152	— 146	— 142	— 140⁰ (krit. Temp.)

Die Siedepunkte der verschiedenen Stickstoffsauerstoffgemische sind eingehend von Baly[167]) untersucht worden; Fig. 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse. A zeigt die Zusammensetzung des Dampfes der bei 760 mm Druck und den angegebenen absoluten Temperaturen siedenden Luft, B die Zusammensetzung der Flüssigkeit unter den gleichen Bedingungen. Die

*) Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Artikel „Sauerstoff".

Schnittpunkte beider Kurven mit der einer bestimmten Temperatur entsprechenden Horizontalen ergeben die Zusammensetzung der im Gleichgewicht befindlichen Dampf- und Flüssigkeitsphasen; dabei gilt die Lehfeldtsche Beziehung in folgender Form: $r' = 0{,}2097 \cdot r^{1{,}06737}$.

$r' = 100\left(\frac{p_{O_2}}{p_{N_2}}\right)_{\text{Gas}}$ $r = 100\left(\frac{p_{O_2}}{p_{N_2}}\right)_{\text{Flüss.}}$ (p_{O_2} p_{N_2} bedeuten Gewichtsprozente).

Auf Grund der Verdampfungswärme des flüssigen Stickstoffs ist es möglich, dessen Siedepunktserhöhung durch flüssigen Sauerstoff zu ermitteln und so die Balysche Kurve B für geringe Sauerstoffgehalte annähernd zu bestimmen. Diese Messungen und Rechungen sind von K. T. Fischer und Alt[168]) ausgeführt.

Balys Versuche wurden von Inglis[169]) fortgesetzt. Mit Hilfe einer sehr genauen Methodik wurde der Stickstoff- und Sauerstoffpartialdruck der bei 74,7° und 79,07° abs. siedenden Gemische gemessen, mit dem Ergebnis, daß das Verhältnis $N_2 : O_2$ im Dampf eine lineare Funktion desselben Verhältnisses in der Flüssigkeit ist; es gilt folgende empirische Beziehung:

$$\left(\frac{p_{N_2}}{p_{O_2}}\right)_{\text{Gas}} : \left(\frac{p_{N_2}}{p_{O_2}}\right)_{\text{Flüss.}} = a + bm;$$

Fig. 1.
System $N_2 - O_2$ bei 1 Atm. Druck.

hier bedeuten p_{N_2} p_{O_2} Molprozente Stickstoff und Sauerstoff in den Gemischen, m Molprozente Stickstoff in der flüssigen Phase. Die Konstanten a und b haben für die bei 74,7° und 79,07° siedenden Gemische folgende Werte:

	a	b
T = 74,7°	6,60	— 0,028
T = 79,07°	5,48	— 0,0207

Ferner ergab sich, daß für Stickstoff das Henrysche Gesetz bis zu Konzentrationen von 70 Proz. herauf gilt, jedoch nicht für Sauerstoff, woraus auf eine Assoziation des Sauerstoffs im flüssigen Zustande geschlossen wird. Das gleiche Resultat leitet Dolezalek[112]) aus den Messungen von Inglis unter Zugrundelegung seines Dampfdruckgesetzes ab; er nimmt in reinem flüssigen Sauerstoff sowie in den Gemischen mit Stickstoff ein Gleichgewicht $2O_2 \rightleftarrows O_4$ an, dessen Konstante, die Assoziationskonstante des flüssigen Sauerstoffs er berechnet.

Die flüssige Luft ist als eine Lösung des flüssigen Sauerstoffs in flüssigem Stickstoff aufzufassen; eine gelegentlich geäußerte Ansicht, daß zwischen Stickstoff und Sauerstoff noch chemische Affinitätsäußerungen anzunehmen sind, trifft wohl sicher nicht zu (vgl. Stock[170])). Für die Abwesenheit von Verbindungen der Komponenten spricht vor allem die Gestalt der Dampfdruckkurven der Stickstoff-Sauerstoffmischungen, sowie die Tatsache, daß beim Vermischen der beiden verflüssigten Gase keine nennenswerte Volumenkontraktion auftritt.

Flüssiger Sauerstoff und Stickstoff sind in allen Verhältnissen mischbar. Durch bestimmte Leitung der Verflüssigung ist es jedoch nach Wroblewski[171]) möglich, die Luft in zwei Schichten zu zerlegen, die durch einen scharfen

Meniskus getrennt und auch in ihrem Aussehen verschieden sind; die obere Flüssigkeit ist optisch dünner. Nach dieser Trennung und bei weiterer Druckabnahme beginnen von der Trennungsfläche Bläschen aufzusteigen, wodurch die obere Flüssigkeit trübe wird. Nach kurzer Zeit ist die Flüssigkeit homogen geworden. Die Erscheinung findet ihre Erklärung in der leichteren Verflüssigung des Sauerstoffs, der in der unteren Zone überwiegt. Die Trennung der beiden Schichten wird ferner erleichtert durch die verschiedene Dichte; der stickstoffreichere Teil ist spezifisch leichter.

Der Paramagnetismus flüssiger Luft ist nach Perrier und Kamerlingh Onnes[65]) nicht eine einfache Funktion ihres Gehalts an Sauerstoff, sondern steigt mit dem Stickstoffgehalte an. Dies kann entweder durch eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Molekelarten oder durch eine mit der Verdünnung abnehmende Assoziation von O_2 zu O_4 erklärt werden (s. S. 21).

Die Dielektrizitätskonstante der flüssigen Luft fanden Mc Lennan und Keys[172]) zu 1,43, nahe derjenigen von flüssigem Sauerstoff (1,495). Diese Forscher maßen auch die Ionisation flüssiger Luft unter dem Einfluß von α-Strahlen und die Beweglichkeit der so erzeugten positiven und negativen Ionen.

Die **Verwendung der flüssigen Luft** zur Darstellung von reinem Sauerstoff ist oben (S. 15) erörtert worden.

Außerdem wird flüssige Luft als Kühlmittel benutzt, u. a. auch beim Evakuieren von Metallfadenlampen. Wichtiger ist aber ihre Verwendung für Zwecke der Sprengtechnik. Auch hier gebührt Linde[173]) das Verdienst der grundlegenden Versuche sowohl, als der technischen Ausgestaltung. Da flüssige Luft stets sauerstoffreicher ist als atmosphärische und bis zu 99 Proz. Sauerstoff angereichert werden kann, so ist es möglich, durch Mischung mit oxydabeln Stoffen detonationsfähige Sprengkörper herzustellen, die chemischen Sprengmitteln nicht nachstehen. Zur technischen Verwendung dieser „Oxyliquite" verfährt man so, daß man Papierhülsen mit Korkkohle, -mehl, Ruß, Sägemehl u. ä.[174]) füllt und sie erst am Arbeitsort, eventuell mit Petroleum getränkt, bis zur Sättigung (etwa 15 Min.) in die in besonderen Tauchgefäßen[175]) befindliche flüssige Luft hängt. Sie müssen dann natürlich sofort geschossen werden, da sie nach längstens 30 Minuten völlig unwirksam geworden sind. Diese Unbeständigkeit kann einerseits Versager und Ausbläser bewirken, ermöglicht aber andrerseits im Gegensatz zu jedem anderen Sprengmittel eine gefahrlose Entfernung solcher Versager. Dieser Vorzug und außerdem die Tatsache, daß der Sprengstoff erst am Arbeitsplatz „aktiviert" wird, also die Gefahren des Transports und der Lagerung fortfallen, bewirken seine immer weitergehende Einführung, insbesondere im Bergbau dort, wo Schlagwettersicherheit nicht gefordert wird. Zur Zündung ist keine Zündkapsel erforderlich, Schwarzpulver, bei Gegenwart von Petroleum die Zündschnurflamme, genügt. Oxyliquite kosten überdies den dritten bis vierten Teil einer Dynamitmenge gleicher Wirkungsfähigkeit*).

Chemisches Verhalten des Sauerstoffs.

Stellung im System. Sauerstoff ist das erste Glied der sechsten Gruppe des periodischen Systems. Wie alle Anfangsglieder, die „typischen" Elemente Mendelejews, weist er gegenüber seinen höheren, unter sich nahe

*) Vgl. Ullmann, Enzyklopädie d. techn. Chem. Bd. V, S. 133.

verwandten Homologen, dem Schwefel, Selen und Tellur, eine Reihe von Besonderheiten auf. In dieser Gruppe ist er das elektrochemisch negativste Element, und da in den Horizontalreihen der negative Charakter von links nach rechts zunimmt, so wird er in dieser Hinsicht nur noch vom Fluor übertroffen. Dementsprechend ist das Fluor, abgesehen von den indifferenten Edelgasen, das einzige Element, das sich weder unmittelbar noch mittelbar mit Sauerstoff verbindet (von Brom sind wenigstens aus Br und O bestehende Ionen bekannt). Eine solche Verbindung müßte den Charakter eines Sauerstofffluorids haben, mit Sauerstoff als positivem Bestandteil, während in allen anderen binären Sauerstoffverbindungen dieser den negativen Teil bildet. Die Elektronegativität des Sauerstoffs drückt sich allerdings nicht wie bei den Halogenen in dem Zahlenwert des elektrolytischen Normalpotentials aus; denn dieses hat gegen OH'-Ionen von der Konzentration 1 nur den Wert $\varepsilon_{h_0} = + 0{,}41$, also gegen die Einheitskonzentration von O''-Ionen (die neben OH'-Ionen nur in kleiner unbekannter Menge vorhanden sind) einen noch wesentlich kleineren Wert. Es scheint, daß die Neigung des elementaren Sauerstoffs zur Ionenbildung (wie auch bei anderen zweiwertigen Anionenbildnern) nur gering ist, was sich auch in dem niedrigen Dissoziationsgrad des Wassers äußert. In der Tat zeigt ja gasförmiger Sauerstoff bei Zimmertemperatur gegenüber alkalischen wässerigen Lösungen kein starkes Oxydationsvermögen, während dieses in neutraler und saurer Lösung mit der abnehmenden Hydroxylionenkonzentration erheblich ansteigt.

Ein positiver Charakter des Sauerstoffs kommt nur zum Ausdruck, wenn die beiden Hauptvalenzen bereits abgesättigt sind und sich dann die Kontravalenzen — im Sinne von Abegg — betätigen, in den „Oxoniumsalzen". Sonst aber ist der Sauerstoff negativ zweiwertig, wie er ja mit der Ordnungszahl 6 zwei Stellen vor dem Edelgas Neon steht und dazu neigt, sich dessen stabiler Konfiguration durch Aufnahme von 2 Elektronen anzunähern.

Somit hält der Sauerstoff in jeder Beziehung die Mitte zwischen seinen Nachbarn im System, dem negativ dreiwertigen (nur in den Ammoniumverbindungen positiven) Stickstoff und dem stets negativ einwertigen Fluor.

Wertigkeit. Wie soeben angedeutet, erfuhr die Ansicht, daß der Sauerstoff ein konstant zweiwertiges Element sei, eine Berichtigung durch die Untersuchung gewisser meist organischer sauerstoffhaltiger „Molekelverbindungen", von denen die am längsten bekannte Friedels Chlorwasserstoff-Methyläther $(CH_3 \cdot O \cdot CH_3)$ HCl war. Collie und Tickle[180]) nahmen zur Erklärung der Existenz salzartiger Verbindungen des Dimethylpyrons $C_7H_8O_2 \cdot HX$ an, daß der Sauerstoff in diesen (wie im Chlorwasserstoff-Methyläther) vierwertig auftritt:

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > \overset{IV}{O} < \begin{matrix} H \\ X \end{matrix} .$$

Schließlich zeigten v. Baeyer und Villiger[181]), daß sehr viele Sauerstoffverbindungen der verschiedensten Konstitution (Alkohole, Ester, Äther, Ketone usw.) die Fähigkeit besitzen, mit Säuren Salze zu bilden, die meist auf 1 Mol der Sauerstoffverbindung 1 Mol Säure HX enthalten. Diese Verbindungen sind als Salze typischer Basen, der Oxoniumhydroxyde:

$$\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} > \overset{IV}{O} < \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > \overset{IV}{O} < \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$$

aufzufassen, die sich als Analoga der Ammoniumhydroxyde erweisen. Walker, Walden u. a.[182]) gelang es, auch die Stärke einiger Oxoniumbasen festzustellen und so die Analogie zwischen Oxonium- und Ammoniumbasen weiter sicher zu stellen. Nachdem Werner[183]) in den Ammoniumsalzen Verbindungen erkannt hatte, in denen das Stickstoffatom mit dem Säurewasserstoff durch sekundäre Affinitätskräfte, Nebenvalenzen, in Verbindung steht, lag es nahe, auch die Oxoniumverbindungen in die Nebenvalenzverbindungen einzureihen, sodaß man folgende Parallele hat:

$(H_3N \ldots . H)OH$; $(RH_2N \ldots .. H)X$ Ammoniumverbindungen,
$(H_2O \ldots . H)OH$; $(R_2O \ldots .. H)X$ Oxoniumverbindungen.

Bei dieser Auffassung käme dem Sauerstoff die Koordinationszahl 3, vielleicht auch 4 zu.

Zur Charakteristik der Oxoniumbasen sei noch bemerkt, daß ihre Basizität meist äußerst gering ist, sodaß die Salze in Lösung fast völlig hydrolysiert sind; neuerdings sind jedoch kompliziertere organische Oxoniumbasen von bemerkenswerter Stärke dargestellt worden[184]).

Nach Archibald und Mc Intosh[185]) existieren jedoch auch salzartige Sauerstoffverbindungen, die auf ein Sauerstoffatom mehr als eine Säuremolekel enthalten, so folgende, nur bei niederer Temperatur beständigen Verbindungen

$(CH_3 \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot 5HCl$ $(C_2H_5)_2O \cdot 5HCl$ $(CH_3)_2O \cdot 5HCl$
$C_2H_5OH \cdot 2HJ$ $C_2H_5OH \cdot 2HBr$ $C_2H_5OH \cdot 5HCl$

Die Oxoniumverbindungen spielen in der neueren Theorie der Lösungen zur Erklärung gewisser Solvatationserscheinungen eine nicht unwichtige Rolle; vgl. darüber die wichtigen Arbeiten von Archibald, McIntosh, Maaß u. a.[185]).

In den Verbindungen $OR_1R_2 \cdot HX$ ist das Sauerstoffatom asymmetrisch, und es sollten sich derartige Verbindungen analog den Sulfoniumsalzen in optisch aktiven Formen gewinnen lassen; eine Realisierung dieser Isomeriefälle ist jedoch noch nicht möglich gewesen.

Aus Beobachtungen über krystallin-flüssige sauerstoffhaltige Verbindungen schließt Vorländer[185a]), daß die Valenzen des zweiwertigen Sauerstoffs nicht linear, sondern winkelförmig gerichtet sind.

In neuester Zeit hat St. Goldschmidt[186]) mit W. Schmidt die Existenz ungesättigter Verbindungen mit nur einwertig sich betätigenden Sauerstoffatomen bewiesen. In Analogie zu der Dissoziation des Hexaphenyläthans, das in zwei Radikale Triphenylmethyl mit dreiwertigem (ungesättigtem) Kohlenstoffatom dissoziiert, wurden bimolekulare Ester des Phenanthrenhydrochinons von peroxydartiger Struktur erhalten, die nach längerem Stehen unter Farbvertiefung und Abnahme des (mittleren) Molekulargewichts in zwei ungesättigte Radikale dissoziieren:

OCH_3 CH_3O
O —— O

Konstitution der Oxyde. In den Sauerstoffverbindungen der Elemente setzt man durchweg zweiwertigen Sauerstoff voraus und macht, falls das Oxyd nur ein Metallatom enthält, die weitere Annahme, daß in der Regel beide Valenzen jedes Sauerstoffatoms von dem Metall- oder Metalloidatom abgesättigt werden:

$$Mn{=}O \qquad Mn{\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}} \qquad Mn{\begin{smallmatrix}\diagup O\\ =O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}} \qquad {\begin{smallmatrix}O\diagdown\\ O=\\ O\diagup\end{smallmatrix}}Mn{-}O{-}Mn{\begin{smallmatrix}\diagup O\\ =O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}}$$

Bei mehrwertigen Elementen spielt deren maximale Valenz zum Sauerstoff eine besondere Rolle, da diese in der Stellung des Elements im periodischen System zum Ausdruck kommt; wahrscheinlich ist diese maximale Sauerstoffvalenz eine für die betreffende Gruppe charakteristische Konstante, wie folgender kleiner Ausschnitt aus dem periodischen System der Elemente zeigen möge:

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—	—
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—
Rb_2O	SrO	Y_2O_3	ZrO_2	Nb_2O_5	MoO_3	—	RuO_4
Cs_2O	BaO	La_2O_3	CeO_2	Ta_2O_5	WO_3	—	OsO_4

Von diesen Oxyden muß man die Peroxyde oder Peroxydate unterscheiden, in denen eine O_2-Gruppe in folgender Bindung:

$$\begin{matrix}-O\\ |\\ -O\end{matrix}$$

angenommen wird und die danach als Abkömmlinge des Hydroperoxyds zu betrachten sind. Bei Elementen mit mehreren Oxydationsstufen (z. B. zwei- und vierwertigen Metallen) wäre somit eine Oxyd-Isomerie denkbar,

$$\overset{IV}{Me}{\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{smallmatrix}} \qquad \overset{II}{Me}{\begin{smallmatrix}\diagup O\\ |\\ \diagdown O\end{smallmatrix}}$$

Dioxyd — Peroxydat

die aber noch nicht realisiert zu sein scheint. Außer den Alkali- und Erdalkalimetallen sind Peroxydate des Zinks[187]), Quecksilbers[188]), Nickels[189]) u. a. dargestellt. Von den höheren Oxyden unterscheiden sich die Peroxydate dadurch, daß jene mit Salzsäure Chlor, diese in der Regel Hydroperoxyd geben. Je schwächer positiv das Metall ist, desto schwächer ist auch die Bindung der O_2-Gruppe; BaO_2 ist beständiger als SrO_2 und CaO_2, äußerst unbeständig ist HgO_2.

Hydroxylion. Es ist sehr wahrscheinlich, daß Sauerstoff zweiwertige Anionen O'' bildet, die die zweite Dissoziationsstufe des Wassers: $H_2O \rightleftarrows H^{\cdot} + OH'$; $OH' \rightleftarrows O'' + H^{\cdot}$ darstellen; doch ist die Konzentration an O''-Ionen jedenfalls äußerst klein. Wichtiger ist die erste Dissoziationsstufe des Wassers, das Hydroxylion, das in sehr geringer Konzentration (etwa 10^{-7} mol/l) im Wasser und in höherer Konzentration in den typischen Basen enthalten ist. Die wichtigsten Eigenschaften des Hydroxylions sind folgende:

1. Physiologische Wirkungen, laugenhafter Geschmack.

2. Farbreaktionen auf Indikatoren, Phenolphtalein, Lackmus u. a. Nach neueren Anschauungen werden die von H·- und OH'-Ionen hervorgerufenen Farbumschläge nicht durch einfache Salzbildungen, sondern primär durch intramolekulare Umlagerungen bewirkt, die danach auch für diese Ionenarten charakteristisch sind[190].

3. Chemische Reaktionen. Die wichtigste Reaktion des OH'-Ions ist seine Fähigkeit, Säuren zu neutralisieren. Infolge der großen Vereinigungstendenz mit dem H·-Ion wird dieses so lange weggefangen, bis das Produkt $[H^{\cdot}] \cdot [OH']$ den für verdünnte Lösungen bei der fraglichen Temperatur möglichen Wert (bei 18⁰ $0{,}6 \cdot 10^{-14}$) erreicht hat. Ebenso tritt es mit den Kationen schwach dissoziierender Basen, wie $NH_4^{\cdot}$, weitgehend zusammen („Austreiben" von Ammoniak aus Ammoniumsalzlösungen durch Lauge). Mit den Ionen der meisten Schwermetalle bildet es schwerlösliche Hydroxyde oder — nach Wasseraustritt — Oxyde.

Von den zahlreichen Reaktionen des Hydroxylions mit organischen Verbindungen sind vor allem die Ester-Verseifungen zu nennen. Die Wirkung des Hydroxylions auf Äthylacetat:

$$CH_3COOC_2H_5 + OH' \rightarrow CH_3COO' + C_2H_5OH$$

stellt eine bimolekulare Reaktion dar, deren Kinetik von Reicher[191], Ostwald[192], Arrhenius[193], Spohr[194] und vielen anderen untersucht worden ist. Da die Verseifungsgeschwindigkeit der Konzentration an Hydroxylion annähernd proportional ist, kann die Messung der Geschwindigkeitskonstanten zur Bestimmung der Konzentration dieser Ionenart dienen, wovon u. a. Shields[195] zur Bestimmung des Hydrolysegrades hydrolytisch gespaltener Salze Gebrauch machte.

4. Katalytische Reaktionen. Die Kondensation des Acetons zu Diacetonalkohol wird durch Hydroxylionen katalytisch beschleunigt, eine Reaktion, die nach den Messungen von Koelichen[196] zur Konzentrationsbestimmung für Hydroxylionen verwendet werden kann.

Durch Hydroxylionen wird auch die Erscheinung der Mutarotation der Zuckerarten beeinflußt. So ist die Geschwindigkeit des Rückganges des Drehungsvermögens der d-Glucose der Konzentration an OH-Ionen proportional, und zwar übertreffen hier die katalytischen Wirkungen der Hydroxylionen die der Wasserstoffionen bedeutend. Auch diese Eigenschaft kann zur Messung kleiner OH-Ionenkonzentrationen dienen. Näheres s. u. a. Osaka[197], Francis, Geake und Roche[198].

Hydroxylionen besitzen in Wasser nächst den Wasserstoffionen die größte Wanderungsgeschwindigkeit, die aus den Grenzleitfähigkeiten der Basen ermittelt worden ist[199]; sie beträgt bei 18⁰ 174, bei 25⁰ 196. Bedeutend geringer ist die Beweglichkeit des OH'-ions in Alkohol, nämlich in 80 proz. Alkohol 26,1, in 99 proz. 16,5 (Hägglund[200]).

Den Hydroxylionen ähnlich sind in vielen Beziehungen die alkylsubstituierten Ionen $(OCH_3)'$, $(OC_2H_5)'$ u. a., die in den alkoholischen Lösungen der Metallalkoholate, z. B. $NaOCH_3$ in Methylalkohol, enthalten sind.

Spezifische Reaktionen des gasförmigen Sauerstoffs. Sauerstoff vermag gewisse Lichtreaktionen in auffälliger Weise zu hemmen. So wird die Geschwindigkeit der Vereinigung des Chlorknallgases im Licht durch

Spuren von Sauerstoff erheblich verringert, was eingehend von Chapman und Mac Mahon[201]) und später von Bodenstein und Dux[201a]) untersucht ist. Die häufig beobachtete geringe Reproduzierbarkeit der Messungen am Chlorknallgas-Aktinometer beruht schließlich auf der Wirkung der Sauerstoffspuren. Luther und Goldberg[202]) fanden in Übereinstimmung mit früheren Forschern, daß viele Photochlorierungen durch Sauerstoff gehemmt werden, u. a. die Reaktion zwischen Chlor und Kohlenoxyd, ferner Chlorierungen organischer Verbindungen, Essigsäure, Benzol und Homologe. Bei dieser negativen Katalyse wird der Sauerstoff wahrscheinlich in irgend einer Weise verbraucht oder gebunden. Auch die sog. „Induktionsperiode" bei Photochlorierungen hängt mit dem Verbrauch von Sauerstoff zusammen; in dem Maße, wie die Sauerstoffkonzentration sinkt, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und dem zu chlorierenden Stoff. Die Reaktionen mit Brom, die durch Licht beschleunigt werden, sind in analoger Weise sauerstoffempfindlich[203]).

Kreislauf des Sauerstoffs in der Natur. Die Vorgänge in der Natur, an denen Sauerstoff beteiligt ist, können wir in Sauerstoff verbrauchende und Sauerstoff erzeugende einteilen. Zu den ersten sind besonders die zahlreichen Atmungs- und Verwesungsvorgänge zu zählen, die langsame Verbrennungen im lebenden und toten Organismus darstellen und die als wesentliche Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd liefern. Dieses wird nun der Atmosphäre durch einen Sauerstoff erzeugenden, den Assimilations-Vorgang teilweise wieder entnommen und dem pflanzlichen Organismus einverleibt.

Die Assimilation des Kohlendioxyds in den grünen Pflanzen ist die in der Natur in allergrößtem Maßstabe sich abspielende photochemische Reaktion, durch die strahlende Energie der Sonne in chemische Energie umgewandelt wird. Diese Reduktion des Kohlendioxyds vollzieht sich unter Abspaltung von Sauerstoff und unter Mitwirkung des Chlorophylls, das sich an der Reaktion in aktiver Weise beteiligt und nicht etwa die Rolle eines Katalysators spielt. Wie dieser Reduktionsvorgang:

$$CO_2 + H_2O + \text{Licht} \rightarrow \text{Kohlenhydrate} + O_2$$

in seinen einzelnen Phasen verläuft, kann bis jetzt noch nicht sicher angegeben werden. Nach v. Baeyer[204]) soll das erste intermediäre Produkt der Assimilation Formaldehyd, CH_2O, sein, aus dem sich durch Polymerisationsvorgänge Kohlenhydrate, Stärke und andere im Pflanzenkörper vorkommende kompliziertere Stoffe bilden. Näheres s. Bd. III, 2, S. 172; ferner Weigert[205]), O. Warburg[206]).

Diese Sauerstoff erzeugenden und verbrauchenden Vorgänge, zu denen noch die zahlreichen Verbrennungen in technischen Betrieben zu zählen sind, halten sich ungefähr die Wage, denn innerhalb mehrerer Jahrzehnte ist keine wesentliche Veränderung in der Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre eingetreten.

Oxydationen.

Die chemischen Vorgänge, bei denen unmittelbar oder mittelbar Sauerstoff beteiligt ist, spielen eine so wichtige Rolle, daß ihnen eine etwas ausführlichere Betrachtung gewidmet werden soll.

Unter Oxydation oder Verbrennung verstehen wir Vorgänge, bei denen Stoffe unter dem Einfluß von Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen in neue Stoffe, Oxydationsprodukte, verwandelt werden.

Am einfachsten gestalten sich die Vorgänge, wenn die oxydationsfähigen Stoffe (Elemente oder chemische Verbindungen) mit gasförmigem Sauerstoff in Reaktion treten (Verbrennungen im eigentlichen Sinne), z. B.:

$$C + O_2 \rightarrow CO_2; \qquad 2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$
$$S + O_2 \rightarrow SO_2; \qquad 2\,SO_2 + O_2 \rightarrow 2\,SO_3$$

Verwickelter sind Oxydationsvorgänge, die unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln verlaufen, die selbst chemische Verbindungen darstellen, z. B.

Oxydation (Pb → PbO)

$$Pb + KNO_3 \rightarrow PbO + KNO_2$$

Reduktion (KNO_3 → KNO_2)

Oxydation (H_2SO_3 → H_2SO_4)

$$H_2SO_3 + (Br_2 + H_2O) \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HBr$$

Reduktion (Br_2 → HBr)

Neben der Verbrennung des oxydationsfähigen Stoffs: ($Pb \rightarrow PbO$; $H_2SO_3 \rightarrow H_2SO_4$) wird zugleich das Oxydationsmittel (KNO_3, $Br_2 + H_2O$) reduziert, sodaß bei derartigen Vorgängen die Oxydation untrennbar mit einer Reduktion verbunden ist (Reaktionskoppelung von Oxydation und Reduktion).

Da sich der Sauerstoff mit wenigen Ausnahmen (Fluor, Edelgase) mit allen anderen Elementen, und zwar meist in verschiedenen molekularen Verhältnissen vereinigt, so ergibt sich eine sehr große Mannigfaltigkeit von Oxydationen, und man hat verschiedentlich versucht, diese zu klassifizieren. So unterscheidet Bodländer[207]) 1. freiwillig verlaufende Oxydationsvorgänge (z. B. Oxydation der unedlen Metalle), die sich unter Leistung von Arbeit abspielen; 2. erzwungene Oxydationen, die erst unter Aufbietung einer bestimmten Energiemenge möglich werden und zu denen etwa die Oxydation des Bariumoxyds zu Peroxyd, die Verbrennung des Stickstoffs zu Stickoxyd gehören. Diesen schließen sich 3. Vorgänge an, die unter gewissen Bedingungen, z. B. der Temperatur, freiwillig, unter anderen erzwungen verlaufen.

Einer anderen Einteilung liegt die Reaktionsgeschwindigkeit zugrunde. Man kann schnelle und langsame Verbrennungen (Oxydationen) unterscheiden. Zu jenen gehören die gewöhnlich Verbrennungen genannten, meist stürmisch und unter Feuererscheinung stattfindenden Vorgänge. So zeigt Phosphor in Sauerstoff oberhalb 60° die Erscheinung der schnellen, unterhalb dieser Temperatur die der langsamen Verbrennung.

Wie bei allen chemischen Reaktionen ist auch bei den Oxydationen der Verlauf in hervorragendem Maße von äußeren Bedingungen abhängig.

Temperatureinfluß. Durch Temperaturerniedrigung wird wie bei anderen chemischen Reaktionen auch die Oxydationsgeschwindigkeit verringert: Die Verbrennung des Wasserstoffs verläuft erst von etwa 280° ab mit merklicher Geschwindigkeit und momentan erst bei 600—700° [208]). Hier sind auch die

interessanten Versuche von Dewar[209]) zu nennen, nach denen metallisches Natrium und Kalium mit flüssigem Sauerstoff nicht reagieren und festes Stickoxyd mit flüssigem Sauerstoff sich nicht zu Dioxyd vereinigt.

Katalytische Einflüsse. Die Geschwindigkeit der Oxydationsvorgänge wird durch viele Stoffe katalytisch beschleunigt, sodaß die Verbrennung bei weit niederer Temperatur erfolgt. Diese Verhältnisse sind quantitativ bei verschiedenen Gasreaktionen eingehend untersucht, so besonders durch Bodenstein[210]), ferner von Bone und Mitarbeitern[257]). Am bekanntesten ist der in seiner Wirkung lange Zeit rätselhaft gebliebene katalytische Einfluß fein verteilter Metalle, wie Platin und Palladium, auf die Oxydation brennbarer Gemische, z. B. von Sauerstoff mit Wasserstoff (Döbereiners Feuerzeug, Selbstzünder bei Gaslampen), Kohlenoxyd, Äthylen, Alkohol- und Ätherdampf. Technisch wird diese Wirkung z. B. bei dem sog. Kontaktverfahren zur Schwefeltrioxyddarstellung aus Sauerstoff und Schwefeldioxyd ausgenutzt.

Eine ähnliche, wenn auch meist weit geringere katalytische Wirkung kommt anderen Metallen, wie Gold, Silber, Kobalt und Nickel zu; auch Eisenoxyde (wie die Kiesabbrände beim SO_3-Kontaktverfahren) können katalytisch wirksam sein; schließlich zeigen die gleiche Wirksamkeit häufig auch anscheinend ganz indifferente Stoffe wie Kohle, Porzellan, Glas, Bimstein u. a.[211]).

Zur Erklärung dieser Erscheinungen können in einigen Fällen wohl Zwischenreaktionen, an denen sich der Katalysator aktiv beteiligt (Autoxydationen, vgl. S. 55) herangezogen werden. In den häufigeren Fällen wird die Wirkung des Katalysators eine mehr physikalische sein, indem sich auf diesem eine Adsorptionsschicht ausbildet, in der die Gase vermöge ihrer größeren Konzentration rascher aufeinander einwirken (s. S. 46); bisweilen wird man auch mit beiden Ursachen zugleich zu rechnen haben.

Die Wirkung zahlreicher Katalysatoren auf die Knallgasvereinigung ist von Bone und Wheeler[257]) untersucht; über technische Anwendung der Verbrennung an erhitzten Katalysatoren (Oberflächenverbrennungen) siehe u. a. den Vortrag von Bone[257a]).

Auch die Oxydation (und Reduktion) wäßriger Lösungen durch darüberstehenden Sauerstoff (bzw. Wasserstoff) läßt sich durch die Anwesenheit von platiniertem Platin erheblich beschleunigen. Hier vollzieht sich nach Eggert[212]) der Vorgang so, daß das Platin, soweit es aus der Lösung in den Gasraum ragt, in der Hauptsache die Reaktion zwischen der benetzenden Lösung und dem Gase beschleunigt. Hierfür ist kinetisch, solange die Lösung von der Erschöpfung an oxydierbarem bzw. reduzierbarem Material noch entfernt ist, nur die Occlusionsgeschwindigkeit des Gases am Platin maßgebend. Es wurde aber auch dann noch eine Einwirkung festgestellt, wenn die anhaftende Lösung abgewaschen war; dann findet, wenigstens bei Wasserstoff, eine Wanderung des occludierten Gases im Platin bis in die Lösung statt.

Die Reaktion Sauerstoff—Wasserstoff von mit wäßrigen Lösungen bedeckten Kontakten ist nach K. A. Hofmann und Ebert[213]) ein elektrochemischer Vorgang. In diesem Falle konnte durch Kombination eines Wasserstoff aktivierenden und eines Sauerstoff aktivierenden Kontaktes (Palladium locker — Palladium geglüht) die Wirkung beträchtlich erhöht werden, da für den Gesamtvorgang die kleinere Geschwindigkeit maßgebend ist und daher durch die überwiegende Aktivierung nur einer Komponente wenig erreicht wird. Solche kombinierten Kontakte zeigten sich dann unabhängig von der Natur des benetzenden Elektrolyten.

Auch kolloide Lösungen von Platin vermögen die Verbrennung des Wasserstoffs bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken (Paal[214]).

Nach Versuchen Sabatiers[215]) beschleunigen die Oxyde des Kupfers, Nickels und Kobalts die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe, falls diese im Gemisch mit Sauerstoff darüber geleitet werden.

Wichtig ist ferner die katalytische Wirkung der Stickoxyde auf die Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefeltrioxyd. In diesem Falle wurde die Wirkung des Katalysators schon früh als rein chemische erkannt, die auf der Bildung von Zwischenprodukten, der Nitrosylschwefelsäure u. a. beruht.

Der katalytische Einfluß der Stickoxyde auf die Oxydationswirkungen der Salpetersäure kommt in einem bekannten Versuch von Ostwald[216]) zum Ausdruck. Wird metallisches Kupfer mit mäßig starker Salpetersäure übergossen, so beginnt die Gasentwicklung nach und nach, um erst stürmisch zu werden, wenn eine gewisse Menge der Reduktionsprodukte der Salpetersäure entstanden ist. Die stürmische Entwicklung kann man aber sofort hervorrufen, wenn man zur Säure etwas Natriumnitrit zusetzt.

Nach Versuchen von Berthelot[217]) wird die Verbrennung des Wasserstoffs bei mäßig hohen Temperaturen (250 bis 300^0) durch Alkalien und Baryt erheblich beschleunigt. In diesem Falle ließen sich Peroxyde des Bariums und Kaliums nachweisen, und es liegt die Annahme nahe, daß die Oxydation des Wasserstoffs auf dem Umwege über die Peroxyde zustande kommt, daß es sich somit um eine Autoxydations-Katalyse handelt (vgl. S. 68). Einen ähnlichen beschleunigenden Einfluß üben Mangansalze aus.

Oxydationen bei gasförmigen Stoffen werden in der Regel auch durch gleichzeitig vorhandene feste Stoffe in ihrem Verlauf beeinflußt und anscheinend durchweg beschleunigt.

Katalytische Wirkung von Wasserdampf. Bei vielen Verbrennungsvorgängen in gasförmigen Systemen wirken auch Spuren von Wasserdampf beschleunigend, woraus häufig eine eigenartige Reaktionsunfähigkeit trockener Gasgemische folgt. Diese Verhältnisse sind eingehend von Dixon bei der Kohlenoxydverbrennung untersucht[218]); danach wird ein vollkommen trockenes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff weder durch Induktionsfunken noch durch eine glühende Platinspirale zur Explosion gebracht, die aber sofort eintritt, wenn selbst geringe Mengen Wasserdampf zum Gasgemisch gebracht werden. M. Traube[219]) wies nach, daß sogar eine Kohlenoxydflamme in trockener Luft nicht weiter brennt, daß Zink und Blei in trockener Luft keine Neigung zur Oxydation besitzen und daß mit Wasserstoff gesättigtes Palladium beim Einbringen in trockenen Sauerstoff nicht merklich reagiert. B. Baker[220]) fand, daß Stickoxyd und Sauerstoff in völlig trockenem Zustande kein Stickstoffdioxyd geben. Schließlich sei noch auf Versuche von van't Hoff[221]) verwiesen.

Diese merkwürdige Vergrößerung der chemischen Widerstände bei der Oxydationsgeschwindigkeit in trockenen Systemen läßt sich wohl stets durch eine chemische Beteiligung des Wassers an der Reaktion unter Bildung von Zwischenprodukten, sowie die Annahme erklären, daß die Geschwindigkeit der Reaktion über die Zwischenprodukte größer ist als die der direkten Oxydation. Bei der Verbrennung des feuchten Kohlenoxyds (ohne Katalysator) bildet sich, wie schon Armstrong[221a]) vermutete, als Zwischenprodukt Ameisensäure,

die weiter in Kohlendioxyd und Wasserstoff zerfällt; dieser wird durch den vorhandenen Sauerstoff peroxydiert. Der gesamte Verbrennungsvorgang läßt sich, wie Dixon[222, 224]) zuerst erkannte, in folgende Teilvorgänge zerlegen:

$$1.\ CO + H_2O \rightarrow H \cdot COOH \qquad 2.\ H \cdot COOH \rightarrow CO_2 + H_2$$

$$3.\ H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 \qquad 4.\ H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

Daß die Kohlenoxyd-Flamme Hydroperoxyd enthält, ist schon von M. Traube[219]) bewiesen; durch neuere Versuche ist das Dixonsche Schema bis in alle Einzelheiten sicher gestellt: Ameisensäure ist von Wieland[222a]) in der durch Eis abgekühlten Kohlenoxyd-Flamme nachgewiesen, schließlich haben v. Wartenberg und Sieg[223a]) den Nachweis des Wasserstoffs im verbrennenden Kohlenoxyd erbracht (vgl. auch L. Meyer[223])).

Einfluß des Lichtes. Wie auf viele Reaktionen, so übt auch auf Oxydationsvorgänge das Licht häufig einen wesentlichen Einfluß aus. Man hat hier zu unterscheiden, ob dieser Einfluß lediglich katalytischer Art ist, oder ob das Licht auch eine Gleichgewichtsverschiebung bewirkt, d. h. eine Arbeit leistet. Die katalytischen Einflüsse sind bei weitem häufiger anzutreffen; so beobachtete schon Schönbein[225]), daß die Oxydation der Aldehyde, des Terpentinöls, des Amylalkohols im Licht wesentlich rascher verläuft, als in der Dunkelheit. Jorissen und Reicher[226]) wiesen nach, daß die Oxydation der Oxalsäure unter dem Einfluß von Katalysatoren (Mangan-, Eisen-, Chrom-, Cer-Salze u. a.) durch gleichzeitige Belichtung stark beschleunigt wird, ähnliches wurde bei der Oxydation des Benzaldehyds von Jorissen[227]) beobachtet. Nach Gros[228]) wird die Oxydation der Leukobasen des Fluoresceins und der bromierten und jodierten Fluoresceine zu den entsprechenden Farbstoffen durch Licht beschleunigt; auch das Ausbleichen mancher Farbstoffe am Licht faßt er als Oxydationsreaktion auf. Dieser technisch sehr wichtige Vorgang des Ausbleichens der Farbstoffe ist neuerdings von verschiedenen Seiten untersucht, z. B. von Gebhard[229]), Stobbe[230]), Weigert[231]). Es scheint festzustehen, daß es sich in den meisten Fällen um eine Oxydation handelt, da in Abwesenheit von Sauerstoff die Farbstoffe nicht ausbleichen; wie in anderen Fällen wird die Reaktion durch Feuchtigkeit und in noch höherem Maße durch Alkalien beschleunigt, durch Säuren verzögert. Die ersten Produkte der Oxydation sind nach Gebhard die Farbstoff-peroxyde (vgl. S. 58, ferner Mumm[232])). Interessante Licht-Oxydationen lehrte Stobbe[233, 230]) in der Fulgidreihe kennen. Nach Schaum[234]) und Gebhard[229]) werden viele dieser Photoreaktionen durch Zusätze wie Jod stark beschleunigt.

Auch bei anderen Oxydationsmitteln macht sich ein beschleunigender Einfluß der Belichtung bemerkbar. Sehr wichtig ist die Lichtempfindlichkeit der Bichromate bei Gegenwart reduzierender Stoffe wie Leim, Gelatine, Eiweiß, Gummi, von der bei gewissen photographischen Reproduktionsverfahren Anwendung gemacht wird und die u. a. von Eder[235]) und Lumière[236]) untersucht wurde.

Von wichtigeren lichtempfindlichen Oxydationsreaktionen sei an die Edersche Reaktion:

$$2\ HgCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2\ NH_4Cl + 2\ CO_2$$

erinnert, die vielleicht als Ionenreaktion:

$$2\,Hg^{\cdot\cdot} + (C_2O_4)'' \rightarrow Hg_2^{\cdot\cdot} + 2\,CO_2$$

anzusehen ist (Roloff[237]) und die nach Gros[228]) durch Zusatz von Farbstoffen der Fluoresceinreihe eine weitere Beschleunigung erleidet. Nach einer Untersuchung Winthers[238]) ist allerdings die Edersche Reaktion an sich nicht lichtempfindlich, wird es aber bei Gegenwart äußerst geringer Mengen von Ferriionen.

Eine wichtige anorganische Reaktion, die durch Licht katalytisch beschleunigt wird, ist die Oxydation des Jodions durch Sauerstoff bei Gegenwart von Wasserstoffionen:

$$2\,J' + 2\,H^{\cdot} + O \rightarrow H_2O + J_2\,.$$

Da die Reaktionsgeschwindigkeit (Abscheidung von Jod) unter vergleichbaren Bedingungen der Lichtintensität proportional ist, kann die Reaktion auch für aktinometrische Zwecke verwendet werden[239]).

Ferner sei auf die wichtigen Versuche Coehns[240]) hingewiesen, denen zufolge die Knallgasvereinigung bei 150^0 unter gleichzeitiger Belichtung mit ultravioletten Strahlen eine äußerst starke Beschleunigung erfährt. Sichtbares Licht hat auf die Wasserstoffoxydation nur geringen Einfluß; nach Baker[241]) zeigte Knallgas trotz viermonatiger Belichtung nur eine geringe Volumabnahme. Über den Einfluß von Wasserspuren auf Photooxydationen hat in weiterer Verfolgung der Coehnschen Versuche Tramm[241a]) wertvolle Beobachtungen gesammelt.

Eine große Zahl von Oxydations- und Reduktionsvorgängen, die im Licht verlaufen, haben Ciamician und Silber[242]) studiert; hierzu gehört die einfache Oxydation des Äthylalkohols durch Chinon zu Acetaldehyd unter Bildung von Hydrochinon:

$$C_6H_4O_2 + C_2H_5OH \rightarrow C_6H_4(OH)_2 + C_2H_4O\,.$$

Eine intramolekulare Oxydation und Reduktion findet bei o-Nitrobenzaldehyd statt, der nach den gleichen Autoren im Licht zu o-Nitrosobenzoesäure umgewandelt wird:

$$C_6H_4\,(NO_2)\cdot COH \rightarrow C_6H_4\,(NO)\cdot COOH\,.$$

Wegen weiterer oxydativer Photoreaktionen sei auf die Zusammenstellung von Weigert[205]) verwiesen.

Eine erhebliche Steigerung der Reaktionsfähigkeit des gasförmigen Sauerstoffs kann, wenn auch in geringerem Maße als bei Stickstoff, erzielt werden durch die Aktivierung im Gleichstromglimmbogen. Sie ist wohl als eine Ionisation, d. h. Aufspaltung der Sauerstoffmolekel in elektrisch geladene Atome — Ionen — aufzufassen. So bildet aktivierter Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aktiviertem Stickstoff Stickoxyd (König[243])).

Einfluß des Mischungsverhältnisses und des Drucks. Außer von katalytisch wirksamen Stoffen wird der Ablauf einer Verbrennungserscheinung noch beeinflußt von dem Mischungsverhältnis der reagierenden Stoffe mit Sauerstoff oder dem betreffenden anderen Oxydationsmittel. Entgegen älteren

Versuchen von Mitscherlich[244]) ist es schon seit langem bekannt, daß Gemische brennbarer Gase mit Sauerstoff nur innerhalb gewisser Grenzen im Mischungsverhältnis durch Funken zur Entzündung gebracht werden können.

Genaue Messungen der Entzündungstemperatur an Wasserstoff-Sauerstoffgemischen sind auf Veranlassung Nernsts von Falk[245]) unternommen, und zwar durch adiabatische Kompression der Gasgemische, wodurch zugleich Entzündungsdruck und -temperatur erhalten wird. Die in der folgenden Tabelle verzeichneten Gemische standen anfänglich unter dem Druck von 1 Atmosphäre.

Gasgemisch	Entzündungstemperatur	Entzündungsdruck in Atm.
$4\,H_2 + O_2$	893°	48,2
$2\,H_2 + O_2$	819°	36,9
$H_2 + O_2$	796°	31,8
$H_2 + 2\,O_2$	808°	33,5
$H_2 + 4\,O_2$	849°	39,8

Interessant ist, daß das Gemisch gleicher Volume von Wasserstoff und Sauerstoff am leichtesten entzündlich ist (und nicht die Mischung $2\,H_2 + O_2$), was vielleicht aus einer primären Bildung von Hydroperoxyd H_2O_2 zu erklären ist; übrigens wird ein derartiges Gemisch ($H_2 + O_2$) nach Versuchen Emichs[246]) auch durch den kleinsten elektrischen Funken zur Entzündung gebracht.

Auf Grund des Massenwirkungsgesetzes sollte man erwarten, daß durch Zunahme des Gesamtdruckes die Verbrennungsgeschwindigkeit eines Gasgemisches steigen sollte, da die Konzentration der reagierenden Stoffe zunimmt. Diese Forderung der Theorie findet sich jedoch häufig nicht bestätigt. So zeigen Versuche von Mitscherlich[247]), daß der Entflammungspunkt von Knallgas, der außerdem noch abhängig ist von dem Durchmesser des Gefäßes, durch Druckerniedrigung erniedrigt wird. Bei Kugeln von 14,6 und 4,7 mm innerem Durchmesser wurden folgende zugehörigen Werte von Druck (p) und Entflammungstemperatur (t) gefunden:

Durchmesser 14,6 mm	p = 760 mm t = 609°	p = 365 mm t = 546°
„ 4,7 „	p = 760 mm t = 666°	p = 365 mm t = 591°

Sehr eigenartig sind die Druckeinflüsse bei der langsamen Oxydation des Phosphors, für die es ein Druckoptimum gibt, derart, daß unterhalb eines bestimmten Sauerstoff-Partialdrucks eine Oxydation nicht mehr eintritt. So wird nach Centnerszwer[248]) Phosphor in feuchtem Sauerstoff von 20° nur bei Drucken unterhalb 585 mm oxydiert, wobei zugleich das charakteristische Leuchten auftritt. Die gleiche Wirkung wird durch Verdünnung mit einem indifferenten Gase erzielt; in reinem Sauerstoff vom Druck einer Atmosphäre oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur Phosphor nicht, wohl aber in atmosphärischer Luft bei gleichem Druck*). Ähnliche, teilweise noch verwickeltere Druckabhängigkeiten haben van't Hoff und seine Schüler[249]) bei der Oxydation des Phosphorwasserstoffs beobachtet.

*) Weiteres s. im Kap. Phosphor, Bd. III, 3, S. 375 dieses Handbuchs.

Einfluß der Zerteilung der festen sich oxydierenden Stoffe. Spielen sich die Oxydationserscheinungen in heterogenen Systemen ab (Verbrennung fester Stoffe in gasförmigem Sauerstoff), so wird die Oxydationsgeschwindigkeit auch durch die Zerteilung des festen Stoffes beeinflußt. Da die Reaktion an und in der Oberfläche stattfindet, wird die Geschwindigkeit mit der Vergrößerung der Oberfläche wachsen; besonders auffällig ist das bei den sogenannten pyrophoren Metallen, wie schon ältere Versuche von Döbereiner[250]), v. Liebig[251]) u. a. lehren. Werden die Oxyde des Eisens, Nickels, Kobalts bei möglichst niederer Temperatur mit Wasserstoff reduziert oder wird Ferrooxalat erhitzt, so verbrennen die so erhaltenen (wohl nie ganz reinen und oxydfreien) Metalle schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Erglimmen. Geschieht die Reduktion bei höherer Temperatur, so erweisen sich die Metalle als weit schwerer verbrennlich; aber auch in diesem Falle kann man Pyrophore erhalten, wenn man den Oxyden vor der Reduktion indifferente Stoffe wie Tonerde, Beryllerde u. a. beimengt. Die leichte Verbrennlichkeit der Pyrophore erklärt sich jedenfalls durch ihre poröse Beschaffenheit, vermöge deren sie beträchtliche Sauerstoffmengen zu occludieren vermögen; infolge der wesentlich gesteigerten Sauerstoffkonzentration wird auch die Oxydationsgeschwindigkeit des Metalls erheblich vergrößert und die turbulente Reaktion eingeleitet. Bei derartigen Oxydationen im heterogenen System kann auch die Diffusion des Sauerstoffs innerhalb der festen Phase eine bestimmende Rolle spielen. So fand Sasaki[252]), daß die Oxydationsgeschwindigkeit des Bariumoxyds im Sauerstoffstrom zu Bariumperoxyd erst gegen Ende der Reaktion von der monomolekularen Reaktion $2\,BaO + O_2 \rightarrow 2\,BaO_2$, zunächst aber von dem nach den Gleichungen der Wärmeleitung verlaufenden Sauerstofftransport in der festen Phase bedingt wird.

Kinetik der Oxydationsvorgänge. Entflammungen. Explosionen.

Für den zeitlichen Verlauf der Verbrennungsreaktionen kommen natürlich die auch für andere gasförmige Systeme gültigen Verhältnisse in Frage.

Ein besonderes Interesse beanspruchen bei den Verbrennungserscheinungen gasförmiger Stoffe die vielfach untersuchten Einflüsse, die von den Wänden der Gefäße ausgehen, in denen die Reaktion sich vollzieht. Diese Einflüsse wurden früher lediglich als „Störungen" behandelt und sind erst durch die Theorie der heterogenen Reaktionen von Nernst und Brunner[253]) verständlich geworden. Nach Bodenstein[254]) kann man die heterogenen Gasreaktionen und damit die Verbrennungen hinsichtlich ihres Verlaufes einteilen in solche, bei denen die praktisch gemessene Geschwindigkeit bestimmt wird 1. durch eine chemische Reaktion zwischen den auf dem Katalysator (z. B. Gefäßwänden) adsorbierten Gasen, oder 2. durch Diffusionsvorgänge.

Zu der ersten Klasse gehört die sehr häufig[255]) untersuchte Wasserstoffverbrennung. Bodenstein[256]) hat aus der Geschwindigkeit dieser Oxydation in Gefäßen von glasiertem Porzellan gefunden, daß die Wasserbildung praktisch nicht im Gasraum, sondern an den Gefäßwänden vor sich geht, mit einer Geschwindigkeit, die einer Reaktion 3. Ordnung entspricht, nach:

$$-\frac{dx}{dt} = k \cdot C_{H_2}^2 \cdot C_{O_2} \cdot$$

Es wird die Annahme gemacht, daß die beiden Gase vom Porzellan mit großer Geschwindigkeit adsorbiert werden und in der Adsorptionsschicht

entsprechend ihrer höheren Konzentration mit meßbarer Geschwindigkeit reagieren; zu der Annahme einer chemischen Reaktion als wesentliches Moment für die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit stimmt auch der gefundene große Temperaturkoeffizient der Reaktion.

In die gleiche Gruppe des Reaktionsverlaufes gehört nach Bodenstein und Karo[258]) auch die langsame Verbrennung des Schwefels. Wurde flüssiger Schwefel von bestimmter Oberfläche mit Sauerstoff von variablem Druck in Reaktion gebracht, so entsprach die Oxydationsgeschwindigkeit einem Vorgange erster Ordnung und erwies sich proportional der Oberfläche des Schwefels, weshalb die Annahme berechtigt ist, daß sich der Vorgang wie im ersten Falle in der Oberfläche selbst abspielt. Das Reaktionsprodukt, Schwefeldioxyd, beeinflußt die Oxydationsgeschwindigkeit nicht merklich. Mit abnehmender Sauerstoffkonzentration geht die Reaktionsgeschwindigkeit etwas zurück, außerdem ist die Reaktion durch einen großen Temperaturkoeffizienten ausgezeichnet; für 10^0 Temperaturerhöhung wächst die Geschwindigkeit auf das 1,87fache. Die Verbrennung spielt sich bei dieser und sehr wahrscheinlich bei ähnlichen Oxydationsreaktionen in der Oberfläche des verbrennlichen Stoffs ab, d. h. in einer Übergangsschicht konstanter Dicke von etwa molekularen Dimensionen, in der die mittleren Konzentrationen des Sauerstoffs und Schwefels die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen den beiden Stoffen bestimmen.

Zu der anderen Kategorie heterogener Verbrennungserscheinungen gehört die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Sauerstoff unter dem Einfluß von Katalysatoren, die ebenfalls, schon mit Rücksicht auf die technische Bedeutung wiederholt untersucht ist (Literatur s. bei Bodenstein und Fink[259])). Nach den genannten Autoren, die die Bildung des Schwefeltrioxyds an blankem Platin untersucht haben, ist die Geschwindigkeit der Bildung unabhängig von der Sauerstoffkonzentration, proportional der Konzentration des Schwefeldioxyds und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefeltrioxyds. Eine ausreichende Deutung dieser Verhältnisse ist durch folgende Annahme möglich: die Gase reagieren am Katalysator mit äußerst, praktisch unendlich großer Geschwindigkeit, müssen aber, um dahin zu gelangen, durch eine Schicht von Schwefeltrioxyd diffundieren, die auf dem Katalysator adsorbiert ist; diese Diffusionsgeschwindigkeit ist für die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend. Eine andere Erklärung der Kinetik derartiger Reaktionen gibt Langmuir[259b]).

Von anderen hinsichtlich ihres Verlaufes weniger eingehend studierten Verbrennungsreaktionen sei noch die langsame Oxydation des Acetaldehyds genannt[259a]).

Es möge noch besonders betont werden, daß die Oxydationsgeschwindigkeit niemals einen Maßstab für die freie Energie des Vorgangs geben kann, d. h. für die treibenden Kräfte der Oxydation. Hier wie in anderen Fällen gilt eine, besonders von Nernst hervorgehobene Beziehung, wonach die Reaktionsgeschwindigkeit der treibenden Kraft der Reaktion, d. h. der freien Energie direkt und dem chemischen Widerstande umgekehrt proportional ist. Die passiven Widerstände, die sich dem Fortschritt der Reaktion entgegenstellen, werden mit sinkender Temperatur häufig sehr groß, und so erklärt sich auch die große Trägheit mancher Oxydationsreaktionen, z. B. der Knallgasvereinigung, die bei gewöhnlicher Temperatur unmeßbar langsam verläuft, obwohl die treibende Kraft sehr groß ist. Bei höherer Temperatur

oder unter Mitwirkung geeigneter Katalysatoren werden die chemischen Widerstände verkleinert und die Reaktion verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit. Die Widerstände bedingen weiterhin die Existenzfähigkeit mancher verbrennlichen Stoffe wie Kohle und vieler organischer Verbindungen unter gewöhnlichen Bedingungen der Temperatur.

Verläuft die Verbrennung bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam und ist sie mit einer positiven Wärmetönung verknüpft (Knallgasvereinigung), so kann die freigewordene Wärme durch Leitung und Strahlung nach außen abgeführt werden und der Vorgang isotherm werden. Verläuft die Verbrennung jedoch bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit, so kann unter Umständen die erzeugte Wärme nicht genügend abgeleitet werden; sie wird vielmehr einen vermehrten Umsatz bewirken, der wieder eine Temperatursteigerung im Gefolge hat. Von einem bestimmten Punkte an verläuft somit die Reaktion tumultuarisch, es erfolgt Entflammung oder Verpuffung. Bei dem Knallgasgemisch, das auch bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch unmeßbar langsam reagiert, findet diese „stürmische Reaktion" bei etwa 600° statt[261]).

Derartige tumultuarische Reaktionen lassen sich bekanntlich häufig schon dadurch auslösen, daß man nur einen kleinen Teil des Gasraumes auf die hohe Temperatur bringt, etwa durch einen glühenden Platindraht oder einen elektrischen Funken. Dann wird in diesem Punkte die Reaktion mit großer Geschwindigkeit vor sich gehen und eine starke örtliche Temperaturerhöhung eintreten. Wird nun die entwickelte Wärme nicht etwa durch Strahlung und Leitung genügend entfernt, so wird auch in der Umgebung des Punktes die Reaktion tumultuarisch werden, unter Entflammung verbreitet sich die Verbrennung in dem ganzen, dem Gase zur Verfügung stehenden Raume. Die Temperatur, bis zu der ein Gasgemisch erhitzt werden muß, damit Entflammung oder Verpuffung eintritt, nennt man Entzündungstemperatur. Diese ist nicht etwa eine für das Gasgemisch charakteristische Konstante, sondern kann je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger verschieden sein. Die Entzündungstemperatur ist von der Geschwindigkeit der die Verbrennung darstellenden Reaktion, vom Druck des gasförmigen Systems, vom Diffusionsvermögen der Gase, der Temperatur der Umgebung und von noch anderen Faktoren abhängig, wie wohl zuerst die mehr qualitativen Versuche von V. Meyer und Freyer[208]) dargetan haben.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich natürlich auch auf solche Verbrennungserscheinungen anwenden, bei denen feste Stoffe mit gasförmigem Sauerstoff oder mit anderen festen Oxydationsmitteln oxydiert werden und bei denen die tumultuarische Reaktion nicht unter Entflammung, sondern unter Erglühen stattfindet.

Mit der Entzündungstemperatur darf nicht die sog. Verbrennungstemperatur, d. h. die Temperatur des brennenden Stoffes, z. B. Gasgemisches, verwechselt werden, die stets höher liegt als die Entzündungstemperatur; so liegt jene beim Knallgasgemisch bei etwa 2000°, während Entzündung unter Umständen schon bei etwa 600° eintritt. Die Verbrennungstemperatur ist aus der (für die betr. Reaktion charakteristischen, konstanten) Verbrennungswärme sowie der Wärmekapazität der Verbrennungsprodukte und deren Dissoziationszustand berechenbar. Wird dem verbrennenden Gemisch ein indifferenter Stoff, etwa dem Knallgasgemisch Kohlendioxyd beigemischt, so wird die Verbrennungstemperatur herabgesetzt, da ein Teil der erzeugten Wärme zur Erhitzung oder auch Dissoziation des indifferenten Stoffes verbraucht wird.

Von ebenso großem wissenschaftlichen wie technischen Interesse ist die Frage nach der Fortpflanzung einer Verbrennungserscheinung. Denken wir uns ein entzündliches Gasgemisch, bei dem die Verhältnisse am einfachsten liegen, in einem langen Rohre eingeschlossen und die Verbrennung an dem einen Ende eingeleitet, so wird sie sich zunächst auf die benachbarten Schichten übertragen, wodurch diese auf die Entflammungstemperatur gebracht werden. Der erste Teil dieses Verbrennungsvorganges erfolgt mit mäßiger Geschwindigkeit (einige Meter in der Sekunde), die man mit dem Auge bequem verfolgen kann. Die Fortpflanzung dieser Verbrennungswelle ist im wesentlichen bedingt durch die Wärmeleitfähigkeit der Gasmasse sowie die Änderung der Verbrennungsgeschwindigkeit mit der Temperatur[263]. Nach dem Fortschreiten dieser ersten langsamen Verbrennung um ein bestimmtes Stück der Verbrennungsbahn geht infolge der gleichzeitig ausgeübten Druckwirkung die Verbrennungswelle in eine Explosionswelle über, was zuerst von Berthelot[262]) klar erkannt worden ist. Die von der Entflammungsstelle ausgehende Druckwelle wird in der benachbarten Gasschicht eine Kompression bewirken; tritt nun in der komprimierten Schicht Zündung ein, so geht von dieser Stelle eine weitere und zwar größere Druckwirkung aus, wodurch wieder die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht wird, so daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Verbrennungsvorganges stets größer und größer wird; ist das Gasgemisch nun hinreichend schnell verbrennlich, so muß die Kompressionswelle sich mit äußerst großer Geschwindigkeit durch das Gemisch fortpflanzen, es entsteht eine Explosionswelle. In der folgenden Tabelle sind die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten einiger Explosionswellen in verschiedenen Gasgemischen nach den Untersuchungen von Berthelot und von Dixon[224]) angegeben.

	Berthelot	Dixon
$H_2 + O_2$	2810 m/sec	2821 m/sec
$H_2 + N_2O$	2284 „	2305 „
$CH_4 + 2O_2$	2187 „	2322 „
$C_2H_4 + 3O_2$	2210 „	2364 „
$2C_2H_2 + 5O_2$	2482 „	2391 „
$C_2N_2 + 2O_2$	2195 „	2321 „
$2CO + O_2$		1700 „

Die Explosionsgeschwindigkeiten sind unabhängig vom Druck, von den Dimensionen der Röhren sowie deren Material und stellen für die Gasgemische charakteristische Konstanten dar, die den Schallgeschwindigkeiten an die Seite zu stellen sind.

Außer der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosion sind noch deren maximale Temperatur sowie der Explosionsdruck charakteristisch.

Auch für flüssige und feste Explosivstoffe hat Berthelot[264]) die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Explosion bestimmt.

Die langsame Fortpflanzung der Verbrennung in einem Gasgemisch läßt sich in einfacher Weise mittels eines abgeänderten Bunsenbrenners zeigen. Bekanntlich findet besonders nach den Untersuchungen von Haber[265]) im Innenkegel eines Bunsenbrenners eine stehende langsame Verbrennung statt. Die Entstehung der Explosionswelle aus der Verbrennungswelle läßt sich mit Hilfe des Versuchs von Le Chatelier veranschaulichen, der das explosive Gemisch von Stickoxyd und Schwefelkohlenstoffdampf in einem langen Rohre entzündet.

Obige Theorie der Fortpflanzung der Verbrennung haben schon Mallard und Le Chatelier[266]) aufgestellt; ihnen sind auch die experimentellen Methoden zu verdanken, die dann später von Berthelot und Dixon weiter entwickelt sind. Weiteres über die Begleiterscheinungen der Verbrennung sowie über Flammen s. im Abschnitt Kohlenstoff (Bd. III, 2, S. 104).

Verbrennungswärme. Freie Energie der Oxydationsreaktionen.

Im folgenden mögen einige thermochemische Werte häufig benutzter Verbrennungsreaktionen zusammengestellt werden; die Wärmetönung bezieht sich auf die durch die Formel ausgedrückten molekularen (atomaren) Mengen und auf konstantes Volumen.

	Wärmetönung	
$2H + O = H_2O$	+68200 cal	flüssiges Wasser
$C + 2O = CO_2$	+94300 „	Diamant
$C + O = CO$	+26600 „	„
$CO + O = CO_2$	+67700 „	
$S + 2O = SO_2$	+71080 „	rhombischer Schwefel
$N + O = NO$	−21600 „	
$N + 2O = NO_2$	− 7600 „	
$H_2 + O_2 = H_2O_2$	+47000 „	H_2O_2 flüssig, wasserfrei

Die Kenntnis der Verbrennungswärme organischer Verbindungen hat außer für den Chemiker häufig bedeutendes Interesse für den Physiologen. Man versteht unter molekularer Verbrennungswärme die Wärmetönung, welche die vollständige Verbrennung eines Mols des Stoffes zu Kohlendioxyd und Wasser begleitet (also z. B. $C_2H_4O_2 + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O$). Wird die Verbrennung bei Überschuß von Sauerstoff in der kalorimetrischen Bombe vorgenommen, so erhält man die Wärmetönung bei konstantem Volumen, aus der in bekannter Weise die Verbrennungswärme bei konstantem Druck berechenbar ist.

In den folgenden Tabellen sind einige Verbrennungswärmen wiedergegeben, nach Messungen von Thomsen[267]), Louguinine[268]), Stohmann[269]) u. a.

Molekulare Verbrennungswärme (kcal).

Kohlenwasserstoffe

Methan	CH_4	211,9						
Äthan	C_2H_6	370,4	Äthylen	C_2H_4	333,3	Acetylen	C_2H_2	310,0
Propan	C_3H_8	529,2	Propylen	C_3H_6	492,7	Allylen	C_3H_4	467,6
Butan	C_4H_{10}	687,2	Isobutylen	C_4H_8	650,6			
Pentan	C_5H_{12}	847,1	Amylen	C_5H_{10}	807,6			
Hexan	C_6H_{14}	999,2						

Alkohole (gasförmig)

Methylalkohol	CH_4O	182,2
Äthylalkohol	C_2H_6O	340,5
Propylalkohol	C_3H_8O	498,6
Isopropylalkohol	C_3H_8O	493,3
Isobutylalkohol	$C_4H_{10}O$	658,5

Fettsäuren (dampfförmig)

Ameisensäure	CH_2O_2	69,4
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	225,3
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	386,5

Äther (dampfförmig)			Kohlenhydrate		
Dimethyläther	C_2H_6O	349,4	Stärke	$(C_6H_{10}O_5)_n$	659,3
Methyläthyläther	C_3H_8O	505,9	Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)_n$	671,7
Diäthyläther	$C_4H_{10}O$	659,6	Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	1355,0
Diallyläther	$C_6H_{10}O$	911,1	Mannit	$C_6H_{14}O_6$	727,0

Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen lassen sich (ähnlich wie die Volumina und das Lichtbrechungsvermögen) im großen ganzen aus der Zusammensetzung nach einem additiven Schema[270]) berechnen, doch machen sich auch konstitutive Einflüsse geltend; so ist bei den Kohlenwasserstoffen die Wärmeentwicklung bei der Bildung einer Äthylenbindung erheblich kleiner als bei der einer Benzolbindung. Namentlich von v. Auwers und Roth[271]) werden die Verbrennungswärmen für Zwecke der Konstitutionsbestimmung benutzt und mit andern physikalischen Konstanten (Mol-Refraktion) in Beziehung gebracht. Isomere Verbindungen zeigen in der Regel verschiedene Verbrennungswärmen; häufig, jedoch nicht immer gibt die labile Verbindung eine größere Verbrennungswärme als die stabile, was in Übereinstimmung mit dem Prinzip von Berthelot ist. So ist die Verbrennungswärme der Maleïnsäure 3269, die der isomeren Fumarsäure 3193 cal (Louguinine[272]), Stohmann[273])).

Die Verbrennungswärme ist lediglich ein Maßstab für die bei der Verbrennung eintretende Änderung der Gesamtenergie. Für manche Probleme ist es von Interesse, außer jener noch die Änderung der freien Energie zu berechnen, d. h. den Betrag an Energie, der bei idealer Ausnutzung des Oxydationsvorganges als äußere Arbeit zu erhalten wäre.

Elektrochemische Auffassung der Oxydation.

Während rein chemisch betrachtet, unter Oxydation eines Stoffes ursprünglich nur Aufnahme von Sauerstoff verstanden wurde, wie $C \rightarrow CO_2$, im weiteren Sinne auch Abgabe von Wasserstoff, wie $SH_2 \rightarrow S$, kann man den Begriff, soweit die Oxydationen in Elektrolytlösungen oder unter Mitwirkung solcher verlaufen oder soweit überhaupt Ionen im Spiele sind, noch weiter fassen. Es ist dann nämlich jede Aufnahme von positiven Ionenladungen und jede Abgabe von negativen Ionenladungen einer Oxydation gleichwertig, z. B.

$$Na + \oplus \rightarrow Na^{\cdot}$$
$$H_2 + 2\oplus \rightarrow 2H^{\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot} + \oplus \rightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot}$$
$$2Cl' + 2\oplus \rightarrow Cl_2$$
$$Fe(CN)_6'''' + \oplus \rightarrow Fe(CN)_6'''$$
$$Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus \rightarrow MnO_4' + 8H^{\cdot}.$$

Da bei diesen Reaktionen freie positive Ladungen verbraucht werden, so können sie sich nur entweder an der Anode einer elektrolytischen Zelle (oder einer galvanischen Kette) abspielen: anodische Oxydation, wobei dann an der Kathode ein entgegengerichteter Reduktionsvorgang, der positive

4*

Ladungen frei werden läßt, stattfinden muß; oder aber so, daß zwei solche entgegengesetzte Reaktionen durch unmittelbare Berührung der Komponenten miteinander gekoppelt werden: „chemischer Kurzschluß“. In der Tat lassen sich die meisten chemischen Reaktionen, an denen Elektrolytlösungen beteiligt sind, begrifflich in zwei elektrochemische Teilvorgänge, eine Oxydation und eine Reduktion, zerlegen, z. B. die Oxydation von Ferrosalzen durch Chlor in die oben aufgeführte Oxydation des Ferroions zu Ferriion und die darunter stehende, nur umgekehrt zu lesende Reduktion des Chlorgases zu Chlorion, ebenso die Oxydation von Ferrocyanid zu Ferricyanid durch Permanganat in die beiden weiteren obigen elektrochemischen Teilreaktionen, wobei die letzte wieder von rechts nach links zu lesen ist. Natürlich müssen bei diesen Zerlegungen die Teilreaktionen erforderlichenfalls stöchiometrisch so vervielfacht werden, daß ebensoviel positive Ladungen entstehen, wie verbraucht werden.

Die Potentiale dieser elektrochemischen Reaktionen kann man sämtlich als Oxydationspotentiale auffassen, unabhängig davon, ob es sich um das Gleichgewicht zwischen dem Metall der Elektrode und dem Ion des Metalls oder um das an indifferenten Elektroden sich einstellende Gleichgewicht zwischen verschiedenen Lösungsbestandteilen oder zwischen solchen und einem die Elektrode umspülenden Gas oder einem festen Bodenkörper handelt. Ist das Oxydationspotential der einzelnen elektrochemischen Teilreaktionen bekannt, so ergibt die Differenz der einzelnen Potentialwerte, vervielfacht mit der Zahl der ein- und austretenden Valenzladungen, die in elektrischem Maße ausgedrückte freie Energie der Gesamtreaktion. Auf diese Weise läßt sich für viele chemische Oxydationsreaktionen die freie Energie berechnen. Werden alle Oxydationspotentiale nach steigenden Werten in eine Reihe geordnet, wie dies am vollständigsten in der von der Deutschen Bunsen-Gesellschaft herausgegebenen Potentialsammlung geschehen ist*), und zwar entsprechend dem obigen Schema derart, daß immer links die niedere, rechts die höhere Oxydationsstufe steht, so läßt sich schon qualitativ die Richtung jeder aus zwei elektrochemischen Teilreaktionen gekoppelten freiwilligen Reaktion voraussagen: die in der Reihe höher stehende Teilreaktion muß von links nach rechts, die tiefer stehende von rechts nach links verlaufen. Die rechtsstehenden Stoffe sind also um so stärkere Oxydationsmittel, je tiefer in der Reihe sie stehen (ebenso die linksstehenden Stoffe um so stärkere Reduktionsmittel, je höher in der Reihe sie stehen). Dabei ist aber der Einfluß der Konzentration der Reaktionsteilnehmer auf die zunächst für molekular-normale Konzentrationen berechneten Potentialwerte zu berücksichtigen. Durch Erhöhung der Konzentration der links angeführten Stoffe wird das Potential negativer, durch Erhöhung der rechts geschriebenen positiver. Dieser Einfluß ist besonders auffallend, wenn $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen an den Teilreaktionen beteiligt sind, und gibt die Deutung für den in vielen Fällen so wesentlichen Einfluß der Acidität oder Alkalität der Lösung auf die Stärke eines Oxydationsmittels. Da in dem obigen Schema die an der Reaktion teilnehmenden OH'-Ionen stets links (bei der niederen Oxydationsstufe), die $H^{\cdot}$-Ionen stets rechts (bei der höheren Oxydationsstufe)

---

*) Abegg, Auerbach, Luther, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten mit wässerigen Elektrolyten. Halle 1905. — Auerbach, Erstes Ergänzungsheft. Halle 1915.

stehen, so wird die Oxydationswirkung in solchen Fällen in saurer Lösung erhöht, in alkalischer verringert (umgekehrt die Reduktionswirkung). Das Maß dieses Einflusses aber ist verschieden je nach den stöchiometrischen Faktoren der Reaktionsgleichung; er ist proportional dem Verhältnis der Zahl der entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen (oder verschwindenden OH'-Ionen) zu der Zahl der verbrauchten Valenzladungen, also z. B. für die Oxydationswirkung des Permanganats in saurer Lösung:

$$Mn^{\cdot\cdot} + 4H_2O + 5\oplus \rightleftarrows MnO_4' + 8H^{\cdot}$$

$$\varepsilon = \text{konst.} + 0{,}058 \cdot \frac{8}{5} \log [H^{\cdot}] .$$

Unter Umständen kann sich daher durch die Veränderung der Acidität einer Lösung, wenn z. B. die eine der beiden Teilreaktionen von $[H^{\cdot}]$ unabhängig, die andere stark abhängig ist, die Richtung einer chemischen Reaktion umkehren. So wird in alkalischer Lösung arsenige Säure durch Jod zu Arsensäure oxydiert, in saurer Lösung Jodion durch Arsensäure oxydiert, weil das Jod-Jodion-Potential von der Acidität unabhängig, das Arsenit-Arsenat-Potential davon abhängig ist.

Nach Nernst[274]) kann man sich die Potentialbildung an den unangreifbaren Elektroden einer Oxydations- oder Reduktionskette (in wässeriger Lösung) dadurch zustande gekommen denken, daß sich die Elektroden mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff beladen. Eine aus einem Oxydations- und Reduktionsmittel mit Hilfe unangreifbarer Elektroden gebildete Kette stellt somit im wesentlichen eine Knallgaskette dar, die sich von der gewöhnlichen Wasserstoff-Sauerstoff-Kette nur dadurch unterscheidet, daß die Gase unter anderem als Atmosphärendruck stehen. Je nach der Natur des Oxydationsmittels kann der Sauerstoffdruck in der Kette größer oder kleiner als der atmosphärische sein. Diese Ansicht ist durch Versuche von Fredenhagen[275]) gestützt worden. Man könnte somit die Oxydationsmittel auch nach abnehmendem Sauerstoffdruck in eine Wirksamkeitsskala einordnen. Aus der Theorie folgt, daß jedes Oxydationsmittel in normaler $H^{\cdot}$-Ionenlösung Sauerstoff entwickeln muß, falls sein Oxydationspotential größer ist als das des Sauerstoffs in normaler $H^{\cdot}$-Lösung, d. h. $\varepsilon_h > 1{,}23$ Volt; andererseits muß ein Reduktionsmittel in normaler $H^{\cdot}$-Lösung Wasserstoff entbinden, falls das Reduktionspotential $\varepsilon_h < 0{,}0$ Volt. Für alkalische Lösungen (normal OH') sind die entsprechenden Werte, d. h. die Potentiale der Sauerstoff- und Wasserstoffelektrode $+ 0{,}41$ und $- 0{,}82$ Volt. Damit ist eine Beständigkeitsgrenze für Oxydations- und Reduktionsmittel gegeben; liegen die Potentiale außerhalb jener Grenzen, so muß das betreffende Oxydations- oder Reduktionsmittel von selbst unter Sauerstoff- oder Wasserstoffentwicklung und unter Bildung einer neuen Oxydationstufe zerfallen. Der Versuch hat diese Forderung der Theorie in weitem Umfange bestätigt. So entwickelt eine Lösung von Kobaltocyankalium mit dem Ion $[Co(CN)_6]''''$ besonders beim Erwärmen Wasserstoff unter Bildung des Ions $[Co(CN)_6]'''$. Für Chromosalze CrX_2 ist die Selbstzersetzung in wässeriger Lösung unter H_2-Entwicklung von Berthelot[276]) gezeigt worden; das gleiche gilt von Vanadosalzen[277]), deren Potential wesentlich kathodischer ist als das des Wasserstoffs unter Atmosphärendruck. Andererseits zerfallen die durch ein hohes anodisches Potential (Price[278])) ausgezeichneten Persulfate freiwillig unter Sauerstoffabgabe in Sulfate[279]).

Alle diese Zersetzungen werden durch platiniertes Platin als Katalysator wesentlich beschleunigt.

Erweist sich ein Oxydationsmittel mit einem Potential, das außerhalb jener Grenzen liegt, in der Lösung als scheinbar völlig beständig, so liegt das an der geringen Zerfallsgeschwindigkeit unter den Versuchsbedingungen. So sollen sorgfältig filtrierte Lösungen von Übermangansäure bei Gegenwart von Schwefelsäure sehr lange unzersetzt haltbar sein; bei Berührung mit Platinschwarz oder Braunstein tritt jedoch der Zerfall sofort ein; auch Belichtung und Temperaturerhöhung erhöhen die Zerfallsgeschwindigkeit[280]. Im gleichen Sinne wirkt bei Übermangansäure nach Bodländer[207] Konzentrationsvergrößerung, was auch für Salpetersäure zutrifft[281].

Sauerstoffelektrode.

Das dem Vorgang $2O'' + 4\oplus \rightarrow O_2$ oder $4OH' + 4\oplus \rightarrow O_2 + 2H_2O$ entsprechende Potential läßt sich nicht aus der E.K. der Groveschen Gaskette (Pt) | $\underset{1\,atm.}{O_2}$, $\underset{1\,n}{H^{\cdot}}$, $\underset{1\,atm.}{H_2}$ | (Pt) ermitteln. Der Wert der E.K. dieser Kette (etwa 1,14 Volt) entspricht nicht ganz der freien Energie der Bildung des Wassers aus $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$; der Grund hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß in der Sauerstoffelektrode das Gas nicht mit dem Druck 1 Atm. wirksam ist, sondern mit dem geringeren Druck, der der Dissoziationsspannung eines Platinoxyds entspricht; vgl. hierzu Foerster[282]. Der zweiatomige Sauerstoff ist nicht unmittelbar, sondern nur unter Mitwirkung des fein verteilten Platins oder ähnlicher Metalle zur Ionenbildung befähigt; dabei entsteht wahrscheinlich aus Platin und Sauerstoff zunächst ein Primäroxyd (vgl. S. 56), dessen Sauerstoffdruck für die E.K. maßgebend ist. Es ist auch bemerkenswert, daß das Sauerstoffpotential nicht ganz unabhängig ist von dem Material der unangreifbaren Elektrode; so wurde als höchster Wert an platinierten Platinelektroden 1,14 gefunden, besonders niedrige Werte erhielt Westhaver[283] an Iridiumelektroden.

Durch die Arbeiten von G. N. Lewis, Nernst, Haber und ihren Mitarbeitern ist festgestellt, daß der theoretische Wert der Knallgaskette wesentlich größer ist als 1,14 Volt, die höchste experimentell erreichte E.K. Aus Messungen von Ketten mit nichtwässerigen Elektrolyten (geschmolzenes Ätznatron, Glas), sowie aus rein chemischen Gleichgewichten, namentlich der von Nernst und von Wartenberg[284] genau bestimmten Dissoziation des Wasserdampfes und der dadurch gegebenen freien Energie der Wasserbildung berechnet sich das Sauerstoffpotential in 1 n. $H^{\cdot}$-Lösung, auf 25^0 extrapoliert, zu + 1,223 Volt (vgl. dieses Handbuch Bd. II, 1, S. 81 ff.). In guter Übereinstimmung hiermit berechnet Brönsted[285] aus der E.K. der Kette (Pt) | H_2, NaOH, HgO | Hg und dem Dissoziationsdruck des Quecksilberoxyds das Sauerstoffpotential in 1 n. $H^{\cdot}$-Lösung bei 17^0 zu + 1,234 Volt. Als Mittelwert für die Sauerstoffelektrode in 1 n. $H^{\cdot}$-Lösung kann deshalb der Wert ε_{h_0} + **1,23** Volt angenommen werden, was in 1 n. OH'-Lösung ε_h + 0,41 Volt entspricht.

Die anodische Entwickelung von Sauerstoffgas aus Wasser oder verdünnten wässerigen Lösungen sollte theoretisch ebenfalls die Spannung 1,23 Volt beanspruchen (unabhängig von der Acidität oder Alkalität der Lösung, weil durch die Änderung von [$H^{\cdot}$] und [OH'] das Wasserstoff- und

Sauerstoff-Potential in entgegengesetztem Sinne und genau gleichem Maße beeinflußt werden). Aber nur unter besonderen Bedingungen — z. B. an einer Anode aus Nickelschwamm in Kalilauge (Coehn und Osaka[286])) — ist es möglich, mit einer diesem Werte wenigstens nahekommenden Spannung von 1,28 Volt Sauerstoffgas elektrolytisch zu entwickeln. Unter anderen Umständen sind höhere Spannungen, so an glattem Platin in verdünnter Schwefelsäure in der Regel 1,67 Volt, erforderlich. Die Ursache dieser Überspannung ist verschieden gedeutet worden. Sie hängt jedenfalls einerseits mit der äußerst geringen Konzentration der O''-Ionen (zumal in neutralen oder gar sauren Lösungen), andererseits mit der Trägheit des Vorganges $O'' \rightarrow O_2$ zusammen, bei dessen Verwirklichung das Metall der Elektrode durch Bildung und Zerfall von Oxyden eine wesentliche Rolle spielt. Die Untersuchungen von Lorenz, Foerster, Grube, Bennewitz u. a. haben diese Erscheinungen weitgehend aufgeklärt[287]). Man kann sagen, daß die lange Zeit unverständliche Abweichung zwischen der E.K. der Wasserstoff-Sauerstoffkette und der Zersetzungsspannung des Wassers heute auf sekundäre Ursachen zurückgeführt ist.

Die an elektrolytisch entwickelten Sauerstoffblasen auftretenden elektrostatischen Erscheinungen haben Coehn und Neumann[288]) eingehend studiert. Wird das Gas unter gleichen Strombedingungen in H_2SO_4- und KOH-Lösung an Metallanoden erzeugt, so beobachtet man, daß im ersten Falle die Blasen nicht an der Elektrode haften und nur geringe Größe erreichen, während sie in alkalischer Lösung am Metall haften und bedeutenden Umfang annehmen. Die Größe der Blasen ist ferner noch von der Konzentration des Elektrolyten abhängig. Die Deutung der Versuche ist durch den sog. „Sprudeleffekt" gegeben, d. h. die elektrostatischen Wirkungen, die beim Durchperlen von Gasblasen durch Flüssigkeiten auftreten. Alle Gase laden sich gegenüber reinen, elektrolytfreien Flüssigkeiten negativ auf (Bildung einer Doppelschicht im Sinne des Freundlichschen ζ-Potentials). Elektrolytzusatz ($H^{\cdot}$ oder OH') hat eine Verringerung der Ladung und weiter bei bestimmter Konzentration eine Umkehrung des Ladungssinnes im Gefolge; so ist z. B bei Konzentrationen zwischen 0,01 und 0,05 mol in H_2SO_4 die Ladung der Blasen deutlich positiv, in KOH noch schwach negativ. Größe und Vorzeichen der Ladung beim „Sprudeleffekt" sind bestimmend für das Haften der Blasen. In H_2SO_4 haften die Blasen lediglich durch die an sich geringe Kapillaranziehung, in KOH addiert sich zu dieser noch die elektrostatische Anziehung der Elektrode, wodurch die Blasen wachsen; gleichzeitig wird durch den elektrolytischen Vorgang (Verdünnung im Anodenraum) die negative Aufladung der O_2-Blasen begünstigt.

Andere Erscheinungen treten auf, wenn bei gleicher Ladung von Gasblase und Elektrode dieser höhere Potentiale aufgezwungen werden. Bei genügend hoher anodischer Spannung in H_2SO_4-Lösung werden die O_2-Bläschen in Strahlenform abgestoßen. Die Spannung, bei der dieser Vorgang eintritt, ist um so kleiner, je größer die Ladung der Blase ist, und läßt sich ebenfalls aus dem „Sprudeleffekt" ableiten, wie Coehn und Neumann[288]) in eingehenden Untersuchungen gezeigt haben.

Autoxydation und Aktivierung des Sauerstoffs.

Nach M. Traube[289]) bezeichnet man als Autoxydation den Vorgang, daß Stoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur durch gasförmigen Sauerstoff

oxydiert werden; Stoffe, die sich so verhalten, nennt man autoxydabel. Dabei werden häufig auch andere Verbindungen, die für sich nicht oder nicht leicht oxydabel sind, mitoxydiert, oder es treten als Reaktionsprodukte Hydroperoxyd oder Ozon auf. Derartige Begleiterscheinungen der Oxydation werden auch als Sauerstoffaktivierung bezeichnet. Schließlich hat man die Bezeichnung der Aktivierung auch auf solche Vorgänge ausgedehnt, bei denen nicht gasförmiger Sauerstoff, sondern beliebige Oxydationsmittel tätig sind.

Zur Erklärung der Autoxydationsvorgänge sind eine große Zahl von Theorien aufgestellt (Schönbein, Clausius, Brodie, Hoppe-Seyler, van't Hoff u. a.), die jetzt sämtlich der Geschichte angehören. Eine kritische Zusammenstellung findet man bei Engler[290]), sowie bei Engler und Weißberg[291]).

Viele Autoxydationserscheinungen, besonders die bei Abwesenheit von Wasser verlaufenden, lassen sich durch die Superoxyd-Theorie von Engler[293]) und Bach[292]) befriedigend erklären. Für die sogenannte Autoxydation hat übrigens schon M. Traube eine von der jetzt gebräuchlichen nur wenig abweichende Deutung gegeben. Eine umfassende Darstellung der Oxydationserscheinungen ist jedoch, wie neue Versuche und Überlegungen von Wieland gezeigt haben, auf Grund der Anschauungen von Engler und Bach nicht möglich (vgl. S. 61). Durch seine elektrochemische Betrachtungsweise der Autoxydation hat weiter Haber wesentlich zur Klärung der Frage beigetragen. Schließlich soll betont werden, daß die wichtige Klasse der Aktivierungserscheinungen durch „Induktion" ähnlich wie viele Autoxydationen sich nur durch die Annahme von „Zwischenstoffen" verständlich machen läßt.

Direkte Autoxydationen. Die einfachsten chemischen Vorgänge dieser Art, deren Auffindung die Theorie der Autoxydation wesentlich gefördert hat, verlaufen nach der fast gleichzeitig von Bach[292]) und Engler[293 u. 291]) entwickelten Ansicht so, daß der Sauerstoff als Molekel O_2 sich an den zu oxydierenden Stoff (Autoxydator) anlagert, so daß primär superoxydartige Verbindungen entstehen, in denen der Sauerstoff molekular: $\begin{array}{l}-O\\ \;\;|\\ -O\end{array}$ gebunden ist; diese nennt Engler Moloxyde, eine Bezeichnung, die sich nicht völlig mit der früher von Traube vorgeschlagenen Holoxyd (Ganzoxyd) deckt. Manchot[294]), der im wesentlichen den theoretischen Standpunkt Englers einnimmt, nennt sie Primäroxyde.

Die Vorgänge lassen sich in ihren einfachsten Gestalten somit folgendermaßen formulieren:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2 \quad \text{oder:} \quad nA + m(O_2) \rightarrow A_n(O_2)_m .$$

Die Autoxydatoren kennzeichnen sich danach allgemein als ungesättigte Stoffe, die noch weitere Valenzen oder Nebenvalenzen zu betätigen vermögen.

Jene einfachsten Autoxydationsvorgänge verwickeln sich in der Regel dadurch, daß die Moloxyde als Sauerstoffüberträger wirken und ihren Sauerstoff zur Hälfte an andere Stoffe, Acceptoren, abgeben:

$$AO_2 + B \rightarrow AO + BO \quad \text{(A: Autoxydator, B: Acceptor).}$$

Als Acceptoren können häufig die Autoxydatoren selbst wirken:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2; \quad AO_2 + A \rightarrow 2AO.$$

Verläuft dann die zweite Reaktion sehr schnell, so hat es den Anschein, als ob sie sich allein abgespielt hätte, der Sauerstoff also atomistisch aufgenommen wäre.

Sind die Acceptoren Stoffe, die wie Wasser mit den zuerst geschilderten Moloxyden reagieren können, so ist die Möglichkeit zur Entstehung neuer Peroxyde oder Peroxydhydrate gegeben, aus denen mit Wasser häufig Hydroperoxyd entsteht:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2 + H_2O \rightarrow \begin{array}{l} A - O - OH \\ | \\ OH \end{array} + H_2O \rightarrow A(OH)_2 + \begin{array}{l} O - H \\ | \\ O - H \end{array}$$

Diese Reaktionsmöglichkeiten wurden eingehend von Engler und Weißberg[291]) erörtert.

Die wichtige Erkenntnis, daß diese und andere Oxydationen nicht unmittelbar verlaufen ($2A + O_2 \rightarrow 2AO$), sondern unter Bildung mehr oder weniger unbeständiger Zwischenstoffe, jener Moloxyde AO_2, bildet einen Sonderfall der Ostwaldschen Regel der Reaktionsstufen, wonach unter den möglichen Reaktionsprodukten zuerst nicht die beständigsten, sondern vielfach unter den vorhandenen Umständen unbeständige und energiereichere erscheinen. Auf die Energetik der Autoxydationen wird später noch zurückzukommen sein.

Zwischen Autoxydator uud Acceptor tritt stets eine hälftige Teilung der Sauerstoffmolekel ein. Dieser wichtige Befund ist bereits von Schönbein für die Oxydation des Bleis bei Gegenwart von Schwefelsäure gemacht und durch spätere Untersuchungen von van't Hoff, Jorissen, Engler, Manchot u. a. immer bestätigt worden; er ist natürlich ohne weiteres durch Englers Annahme verständlich.

Die einfachsten Beispiele direkter Autoxydation unter Bildung von Moloxyden liegen in der Peroxydation von Metallen wie Rubidium vor, das quantitativ zu Rubidiumperoxyd RbO_2 [295]) verbrennt. Bei Kalium und Natrium findet teilweise Reduktion des Peroxyds zu Oxyd statt. Auch beim Verbrennen von Blei und Magnesium[296]) sowie von Cadmium[297]) läßt sich Peroxyd nachweisen. Einen Fall von Sauerstoffübertragung durch brennendes Kalium, wobei das durch Autoxydation entstehende Kaliumperoxyd seinen Sauerstoff teilweise an das als Acceptor fungierende Nickel abgibt, beschreiben Hofmann und Hiendlmaier[298]).

Leichter als bei den Metallen erfolgt die Peroxydation des Wasserstoffs, besonders in statu nascendi, wie die wichtigen Versuche von M. Traube[299]) erwiesen haben. Wasserstoffperoxyd entsteht auch bei der direkten Verbrennung des Wasserstoffs, falls man die Flamme abkühlt, z. B. gegen Eis richtet[296]). Daß die Oxydation des Wasserstoffs durch Sauerstoff bei 600—1000° (ohne Kontakt) tatsächlich nach dem Schema:

$$H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2; \quad H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$$

mit Peroxyd als Zwischenstoff und nicht nach:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O; \quad H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O_2$$

mit Peroxyd als Endprodukt einer Nebenreaktion vor sich geht, haben v. Wartenberg und Sieg[223a]) sicher gestellt, indem sie die bei der langsamen Verbrennung von $H_2 - O_2$-Gemischen im kalt-warmen Rohr erhaltenen H_2O_2-Ausbeuten mit den nach dem Nernstschen Wärmesatz zu erwartenden verglichen. Ferner bildet sich Hydroperoxyd als primäres Produkt der Peroxydation des Wasserstoffs, falls man Sauerstoff an eine Kathode leitet, an der sich Wasserstoff entwickelt[300]). Manchmal entzieht sich das bei der Verbrennung primär gebildete Hydroperoxyd dem direkten Nachweis infolge der durch die Umstände bedingten großen Zersetzungsgeschwindigkeit; in diesen Fällen wird der Nachweis häufig dadurch möglich, daß man das zuerst entstandene Hydroperoxyd durch geeignete Reagentien, Kalk, Baryt, der Reaktionsmasse entzieht. Auch der in Palladium gelöste, teilweise in Form von Atomen vorhandene und deshalb sehr reaktionsfähige Wasserstoff wird durch Sauerstoff peroxydiert. Vielleicht ist auch die Oxydation des Stickoxyds primär eine direkte Peroxydation etwa im Sinne der Gleichung:

$$2NO + O_2 \rightarrow O_2\langle{}^{NO}_{NO}$$ [291]).

Engler und seinen Mitarbeitern verdankt man den wichtigen Nachweis, daß derartige direkte Peroxydationen auch bei organischen Verbindungen sehr häufig anzutreffen sind. So nehmen die Phosphine, z. B. Triäthylphosphin, schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff auf unter Bildung äußerst unbeständiger Peroxyde wie $(C_2H_5)_3P\langle{}^{O}_{O}$ (mit $O - O$-Bindung) [293 u. 301]), die den Sauerstoff sehr leicht hälftig an Acceptoren, z. B. an die Phosphine selbst, abzugeben vermögen. Bei Gegenwart von Indigolösung wird nach Jorissen[227]) ebensoviel Sauerstoff vom Triäthylphosphin unter Bildung des Oxyds $(C_2H_5)_3PO$ aufgenommen, als an Indigo zu dessen Oxydation abgegeben.

Viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe addieren molekularen Sauerstoff unter Bildung von Peroxyden, was u. a. Engler und seine Schüler[302]) am Amylen, Trimethyläthylen, Hexylen nachgewiesen haben; hierbei findet die Addition an die Doppelbindung statt:

$$(CH_3)_2\underset{\vdots}{C} = \underset{\vdots}{C}H \cdot CH_3 + O_2 \rightarrow (CH_3)_2\underset{|\atop O}{C} - \underset{|\atop O}{C}H \cdot CH_3 \text{ (O—O)},$$

wobei jedenfalls die im Sinne Thieles an der Doppelbindung tätige Partialvalenz die Aufnahme der Sauerstoffmolekel erleichtert.

Auch gesättigte Kohlenwasserstoffe erleiden unter gewissen Bedingungen Autoxydation, nachdem zuvor durch einen Dissoziationsvorgang Dehydrogenisation stattgefunden hat[303]).

In diesem Zusammenhange sind auch die wichtigen Versuche über die Autoxydation des Terpentinöls sowie gewisser Wachse und Ölsorten zu nennen, die auch wesentliches technisches Interesse besitzen[304]).

Daß die interessanten farbigen Kohlenwasserstoffe, die Fulvene, rasch Sauerstoff aufnehmen, ist zuerst von ihrem Entdecker Thiele beobachtet worden[305]); Engler und Frankenheim[302]) haben beim Dimethylfulven die Bildung eines Diperoxyds nachgewiesen. Von anderen, leichter Autoxydation

unter primärer Peroxydbildung zugänglichen Kohlenwasserstoffen seien Gombergs Triphenylmethyl[306]) sowie die sog. offenen Fulvene[307]) genannt. Bei der vielfach untersuchten Autoxydation der typisch ungesättigten Aldehyde entsteht nach Engler[291]) wahrscheinlich zuerst ein Peroxyd, z. B. $C_6H_5 \cdot CH\langle\begin{smallmatrix}O\\ \\O\end{smallmatrix}\rangle O$; dieses lagert sich nach v. Baeyer in Benzoylhydroperoxyd $C_6H_5CO \cdot O \cdot OH$ um, das als sehr reaktionsfähiger Stoff den verschiedensten Umwandlungen unterworfen ist[207]).

Von anderen organischen Verbindungen, bei denen Autoxydationserscheinungen beobachtet sind, seien noch Phenylhydroxylamin[308]), Carvon[309]), Menthon[310]) sowie die Selenomercaptane[311]) genannt.

Indirekte Autoxydation; nasse Autoxydationsvorgänge. Das Charakteristische der bisher betrachteten Erscheinungen besteht darin, daß die oxydablen Stoffe primär molekularen Sauerstoff aufnehmen unter Bildung von Peroxyden (Moloxyden, Primäroxyden), die unter geeigneten Versuchsbedingungen weiteren Umsetzungen unterliegen. Bei den „typisch nassen", d. h. stets in wässeriger Lösung verlaufenden Autoxydationen entsteht in einer bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig verlaufenden Reaktion außer dem Oxyd des oxydablen Stoffs noch Hydroperoxyd. Die Untersuchung und Deutung dieser Vorgänge verdankt man in erster Linie M. Traube, der folgendes Reaktionsschema aufstellte:

$$M + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\Big\vert\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + \begin{matrix}O\\\Vert\\O\end{matrix} \rightarrow M\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + \begin{matrix}H \cdot O\\\vert\\H \cdot O\end{matrix}$$

Dieser Ansicht schloß sich im wesentlichen Engler[296]) an, der Traubes Gleichung in zwei zerlegte:

$$M + 2\,H_2O \rightarrow M(OH)_2 + H_2; \quad H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2\,.$$

Es ist in einigen Fällen schwierig festzustellen, ob die Autoxydation unter primärer Bildung eines Moloxyds verläuft, das dann mit Wasser unter Bildung von Hydroperoxyd reagiert, oder ob die Stoffe im Sinne Englers als „Pseudoautoxydatoren" erst den zur Hydroperoxydbildung nötigen Wasserstoff liefern müssen; bei Stoffen mit hohem Reduktionspotential scheint die letzte Ansicht die einfachere zu sein.

Eine Verschmelzung der Peroxyd- und der Traube-Englerschen Theorie liegt in Habers Betrachtungsweise der Autoxydationsvorgänge vor, die wir gesondert behandeln wollen (s. S. 62). Die von Schönbein und Traube studierte Fundamentalerscheinung ist die, daß Metalle wie Blei, Zink, Eisen, Mangan u. a., besonders in Form der Amalgame, in saurer Lösung beim Behandeln mit Sauerstoff nachweisbare Mengen von Hydroperoxyd liefern; daß diese Mengen häufig klein sind, erklärt sich durch eine spezifisch zersetzende Wirkung der Metalle auf Hydroperoxyd.

Hierher gehört ferner die von Bodländer[312]) untersuchte Auflösung von Gold in Cyankalium-Lösung bei Gegenwart von Sauerstoff, wobei auf je 2 Atome in Lösung gehenden Metalls 1 Mol Hydroperoxyd gebildet wird:

$$2\,Au + 4\,KCN + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,KAu(CN)_2 + 2\,KOH + H_2O_2\,.$$

Das sehr stark komplexe Ion $Au(CN)_2$ entsteht unter Entladung des Wasserstoffions:

$$Au + 2(CN)' + 2H_2O \rightarrow Au(CN)_2' + H_2 + 2OH',$$

worauf dann der Wasserstoff peroxydiert wird.

Auch nichtmetallische Stoffe mit hohem Reduktionspotential vermögen indirekt Hydroperoxyd zu bilden; ein schönes Beispiel ist durch Manchots Untersuchungen bekannt geworden[313]. Eine Lösung von Kaliumkobaltocyanid nimmt beim Schütteln mit Luft doppelt so viel Sauerstoff auf, als zur Bildung von Kobalticyanid erforderlich ist. Das Ion $Co(CN)_6''''$ besitzt ein höheres Reduktionspotential als Wasserstoff und damit die Tendenz, Wasser zu zersetzen:

$$Co(CN)_6'''' + H_2O \rightarrow Co(CN)_6''' + (OH)' + H.$$

Wird eine Lösung von Kaliumkobaltocyanid unter Luftabschluß erhitzt, so entweicht Wasserstoff (vgl. S. 53), und Manchot stellte fest, daß das Wasserstoffvolumen dem Volumen des bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffs gleich ist. Neben der Hauptreaktion:

$$2Co(CN)_6'''' + 2H_2O + O_2 \rightarrow H_2O_2 + 2Co(CN)_6''' + 2OH'$$

spielen sich aber unter Umständen noch Nebenvorgänge ab, durch die z. B. superoxydartige Verbindungen des Kobalts gebildet werden, wie sie von Manchot u. a. bei der Einwirkung von Hydroperoxyd auf Ferrosulfat beobachtet wurden[314]. Über die Autoxydation der Verbindungen des dreiwertigen Titans vgl. Manchot und Richter[315].

Wahrscheinlich verläuft die Autoxydation bei den Salzen der unterschwefligen Säure primär in analoger Weise wie die vorhin betrachteten (Engler und Weißberg[291]).

Als indirekte Autoxydation faßt Engler auch die Bildung der von Job[316] studierten Cerperoxydverbindung auf, die sich von der Oxydationsstufe CeO_3 ableitet. Zunächst soll aus Cerocarbonat $Ce_2(CO_3)_3$ in wässeriger Lösung beim Schütteln mit Luft unter Bildung von Wasserstoffperoxyd basisches Cericarbonat entstehen:

$$Ce_2(CO_3)_3 + 2H_2O + O_2 \rightarrow Ce_2(CO_3)_3(OH)_2 + H_2O,$$

das mit dem Wasserstoffperoxyd unter Bildung einer Cerperoxydverbindung reagiert, deren Doppelsalz mit Kaliumcarbonat in der Verbindung

$$Ce_2(CO_3)_3O_3 \cdot 4K_2CO_3 \cdot 12H_2O$$

vorliegt.

Grundsätzlich den eben besprochenen ähnlich scheint die Wirkung organischer Pseudoautoxydatoren zu sein[291]. Qualitativ sind solche Beobachtungen schon von Schönbein[317] gemacht, ihre quantitative Bearbeitung verdankt man meistens Manchot[294]. So werden Indigweiß, Hydrazobenzol, Oxanthranol und ähnliche Verbindungen zu Indigo, Azobenzol, Anthrachinon unter gleichzeitiger Bildung von Hydroperoxyd oxydiert:

$$C_6H_5NH \cdot NHC_6H_5 \rightarrow C_6H_5N : NC_6H_5 + H_2; \quad H_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2.$$

Infolge von Nebenreaktionen wesentlich verwickelter ist der Verlauf der Oxydation bei den Oxybenzolen, Naphtolen und Polyoxybenzolen, von denen

besonders das in alkalischer Lösung energisch Sauerstoff absorbierende Pyrogallol zu nennen ist. Von dieser Eigenschaft des Pyrogallols macht man bekanntlich in der Gasanalyse weitgehende Anwendung[291]). Auch die Oxydation der Hydrazone (Bildung von Osazonen), wobei Hydroperoxyd entsteht, gehört hierher[313]).

Es soll nicht behauptet werden, daß alle Autoxydationen in wäßriger Lösung in der eben geschilderten Weise unter sekundärer Bildung von Hydroperoxyd verlaufen; vielfach werden sie auch unter Entstehung eines Peroxydes, Primäroxydes, vor sich gehen, wie bei den im vorigen Abschnitt behandelten. So nimmt nach Manchot[313]) Ferrohydroxyd bei der Oxydation mit gasförmigem Sauerstoff zwei Äquivalente unter Bildung der Oxydationsstufe FeO_2 auf. Zur Bildung ähnlicher Primäroxyde kommt es gleichfalls, wenn die Oxydation des Ferrosalzes mit Hilfe anderer Oxydationsmittel vorgenommen wird, z. B. mit Chromsäure bei Gegenwart von Jodwasserstoff als Acceptor (s. S. 65). Eine verdünnte Lösung von Chromsäure und Jodwasserstoff reagiert äußerst langsam; es wird aber sofort Jod abgeschieden, falls, wie schon Schönbein[319]) fand, geringe Mengen Ferrosalz zugegen sind. Das quantitative Studium des Umsatzes[320]) zeigte, daß sich primär die Oxydationsstufe Fe_2O_5 bildet, und ähnliches findet bei anderen Oxydationsmitteln, z. B. Permanganat statt. Auch die Chromoverbindungen verhalten sich oxydierenden Einflüssen gegenüber den Ferroverbindungen analog; so wird durch freien Sauerstoff das Primäroxyd CrO_2 gebildet[320]). Daß Chromoverbindungen Luftsauerstoff zu aktivieren vermögen, geht u. a. daraus hervor, daß Chromoacetat bei Gegenwart von Alkohol und Luft beträchtliche Mengen Aldehyd entstehen läßt[321]).

Es ist charakteristisch für diese Primäroxyde FeO_2, Fe_2O_4, CrO_2, daß sie sich unmittelbar aus der Oxydulstufe bilden, also unter Überspringung der Oxydstufe Fe_2O_3, Cr_2O_3. Über die Autoxydation des Ferrobicarbonats siehe die Studie von Just[322]). Zur Primäroxyd-Theorie der Oxydationsvorgänge s. ferner die Untersuchung von Skrabal[322a]).

Oxydation als Dehydrierung; Theorie von Wieland. Einen wichtigen Einblick in manche Oxydationsvorgänge, besonders die in wäßriger Lösung an Platin- oder Palladiumkontakten verlaufenden, haben Versuche von Wieland eröffnet. Diesen zufolge sind gewisse — wahrscheinlich auch manche schon oben erwähnte — Oxydationen ihrem Wesen nach Dehydrierungen, und dem Sauerstoff fällt dabei lediglich die passive Rolle zu, den entstandenen Wasserstoff zu binden. So verläuft die Oxydation des Aldehyds an Platin oder Palladium derartig, daß er in Form seines Hydrats infolge der wasserstoffbindenden Wirkung des Platins in folgender Weise zerfällt:

$$CH_3CH\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \xrightarrow{Pt} CH_3CHO_2 + H_2, Pt.$$

In dem Maße, wie sich das Metall mit Wasserstoff belädt, läßt seine dehydrierende Wirkung nach; erst wenn der vom Platin oder Palladium gebundene Wasserstoff ständig entfernt wird (etwa durch vorhandenen Sauerstoff), nimmt die Katalyse ihren Fortgang. Eine Stütze für diese Ansicht muß in dem wichtigen Befunde Wielands erblickt werden, daß manche Oxydationen auch „sauerstofflos" verlaufen können, da die gleichen Oxydationswirkungen auch durch Stoffe wie Chinon und Methylenblau als „Wasserstoffacceptoren"

erzielt werden. Die Oxydation des Alkohols zu Aldehyd an Palladiumkontakt mit Chinon geht z. B. im Sinne der Gleichung vor sich:

$$CH_3CH_2OH + \text{Chinon} \rightarrow CH_3CHO + \text{Hydrochinon}.$$

Zu dieser Gruppe von Erscheinungen gehört auch die von Wieland festgestellte Tatsache, daß Kohlenoxyd in wäßriger Lösung bei Gegenwart von Palladiumschwarz zu Kohlendioxyd verbrannt werden kann, wobei die Reaktion wie bei der Oxydation des Kohlenoxyds bei hohen Temperaturen (S. 42) ihren Weg über die Ameisensäure nimmt; ferner die katalytische Umwandlung des Schwefeldioxyds in Schwefelsäure auf nassem Wege mit dem gleichen Katalysator, wobei schweflige Säure H_2SO_3 dehydriert wird.

In diesen und vielen anderen Fällen handelt es sich somit nicht um eine Aktivierung des Sauerstoffs durch das Metall (Pt, Pd) unter Bildung höherer Oxyde, sondern um eine solche des Wasserstoffs, der von dem Metall gelöst wird.

Habers Betrachtungsweise der Autoxydation, Autoxydationskette. Den gewöhnlichen nassen Autoxydationsvorgang, bei dem äquivalente Mengen Oxyd und Hydroperoxyd entstehen, kann man sich nach Haber[323]) in einer galvanischen Kette verlaufend denken, in der sich an der Anode 1 Mol Oxyd bildet, während an der mit Sauerstoff depolarisierten Kathode 1 Mol Hydroperoxyd entsteht. Bei Schönbeins Beispiel (Pb, H_2SO_4, O_2)

wäre der Anodenvorgang: $Pb + 2\oplus \rightarrow Pb^{\cdot\cdot}$,
der Kathodenvorgang: $O_2 + 2H^{\cdot} - 2\oplus \rightarrow H_2O_2$,
Zusammen: $Pb + O_2 + 2H^{\cdot} \rightarrow Pb^{\cdot\cdot} + H_2O_2$.

Daß der Kathodenvorgang wirklich möglich ist, beweisen die Versuche von M. Traube[299]), auf die schon früher kurz verwiesen wurde, sowie die Untersuchungen von Richarz und Lonnes[324]) über Konvektionsströme. Nach dieser Ansicht, die somit eine Vermittlung zwischen der Engler-Bachschen und der Traubeschen Theorie darstellt, lagert sich bei den typisch nassen Autoxydationsvorgängen eine O_2-Molekel an zwei Wasserstoffionen an, die ihre Ladungen an den Autoxydator abgeben.

Haber hat noch eine andere Art von Autoxydationsvorgängen untersucht, die zu den später zu erörternden gekoppelten Reaktionen zu rechnen sind und bei denen es sich ebenfalls um eine hälftige Teilung des Sauerstoffs zwischen zwei anderen Stoffen handelt. Diese Vorgänge lassen sich nicht durch intermediäre Bildung von Hydroperoxyd erklären, wohl aber unter der Annahme, daß Hydroperoxyd eine Art Vermittlerrolle spielt, indem der eine der beiden Stoffe gegen Hydroperoxyd unempfindlich, der andere empfindlich ist und dieses verbraucht. Einige Beispiele mögen diese Verhältnisse erläutern:

1. Nickelhydroxyd und Natriumsulfit[227, 325]). Wird durch eine Suspension von Nickelohydroxyd in Natriumsulfitlösung Luft geleitet, so tritt sofort Schwarzfärbung unter Bildung von Nickelihydroxyd auf:

$$2Ni(OH)_2 + H_2O + Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Ni(OH)_3 + Na_2SO_4 \ldots (a),$$

d. h. hälftige Teilung des Sauerstoffs zwischen Sulfit und Nickelohydroxyd; ein Überschuß von Sulfit bildet das Nickelohydroxyd zurück:

$$2Ni(OH)_3 + Na_2SO_3 \rightarrow Ni(OH)_2 + Na_2SO_4 + H_2O \ldots (b).$$

In der Reaktion a) bildet das Sulfit den Hydroperoxyd-Verbraucher, während Nickelohydroxyd gegen Hydroperoxyd unempfindlich ist.

2. Hälftige Teilung des Sauerstoffs zwischen Benzaldehyd und Indigo (Jorissen[227]), v. Baeyer und Villiger[326]); hier ist Indigo (bei Gegenwart geringer Mengen Benzoesäure als Katalysator) der gegen Hydroperoxyd empfindliche Stoff.

Weitere Beispiele, auf die Habers Schema Anwendung findet, sind Indigo und Triäthylphosphin, ferner die Oxydation des Natriumarsenits durch Natriumsulfit, die von Jorissen[327]) eingehend studiert ist; die letzte Reaktion versuchen Engler und Weißberg durch intermediäre Bildung eines Peroxyds des Sulfits zu erklären, doch dürfte hier Habers Deutung vorzuziehen sein.

Eine weitere Einsicht in die zuletzt genannten Autoxydationen gewinnt man nach Haber durch Betrachtung der Rolle des Hydroperoxyds in der Sauerstoffelektrode. Hydroperoxyd zerfällt einerseits bis auf eine minimale Gleichgewichtskonzentration von selbst in Wasser und Sauerstoff, andererseits muß an der Sauerstoffelektrode (z. B. Platin, umgeben von O_2 in $H^{\cdot}$) stets eine geringe Menge von Hydroperoxyd vorhanden sein.

Den Vorgang an der Sauerstoffelektrode (vgl. S. 54)

$$4(OH)' + 4\oplus \rightleftarrows O_2 + 2H_2O$$

kann man sich nun in folgende Teilvorgänge zerlegt denken:

$$2(OH)' + 2\oplus \rightleftarrows H_2O_2 \qquad a)$$

$$H_2O_2 + 2(OH)' + 2\oplus \rightleftarrows 2H_2O + O_2 \qquad b)$$

von denen a) die Hydroperoxydkonzentration vermehrt, während b) sie vermindert, sodaß sie in Summa konstant bleibt; es ist ersichtlich, daß a) dem Oxydationspotential, b) dem Reduktionspotential des Hydroperoxyds entspricht*).

Es wird somit möglich sein, die genannten Vorgänge (z. B. zwischen O_2, Na_2SO_3, $Ni(OH)_2$) — wenigstens in der Theorie — elektromotorisch wirksam zu machen, ohne daß man nötig hat, komplizierte Vermittlersubstanzen, etwa Superoxyde des Natriumsulfits anzunehmen.

Wesentlich verwickelter sind die sogenannten **gekoppelten Oxydations-Reduktionsvorgänge** oder induzierten Reaktionen, die seit langem durch Untersuchungen Keßlers[328]), Schönbeins[329]) u. a. bekannt, später durch Manchot, Wagner, Jorissen und besonders in quantitativer Beziehung von Luther und seinen Mitarbeitern untersucht sind. Es handelt sich dabei um eine gegenseitige Beeinflussung zweier Oxydations-Reduktionsvorgänge, wie an einem Beispiel erläutert sei: Arsenige Säure wird von Bromsäure unmeßbar langsam oxydiert; die Reaktion verläuft aber mit meßbarer Geschwindigkeit, wenn man gleichzeitig die Bromsäure auf schweflige Säure oxydierend einwirken läßt:

I. $HBrO_3 + SO_2$ (rasch verlaufend),

II. $HBrO_3 + As_2O_3$ (unmeßbar langsam).

Die primäre, freiwillig verlaufende Reaktion I erzwingt somit die sekundäre (induzierte) Reaktion II. Zum Zweck der besseren Übersicht haben

*) Vgl. Bd. II, 1, S. 96.

Luther und Schilow[330]) folgende Terminologie eingeführt: den Stoff, der an beiden Reaktionen teilnimmt, nennen sie Aktor, den nur in der primären Reaktion auftretenden (im Anschluß an Keßler) Induktor, den sekundär reagierenden Acceptor (vgl. auch Engler, S. 56). Die Reaktion zwischen Aktor ($HBrO_3$) und Acceptor (As_2O_3) wird somit beschleunigt, falls jener mit dem Induktor (SO_2) reagiert. Der Aktor kann sowohl ein Oxydations- als auch Reduktionsmittel sein; im ersten Falle sind dann Induktor und Acceptor beide Reduktionsmittel; ist dagegen der Aktor ein Reduktionsmittel, so haben Induktor und Acceptor oxydierenden Charakter. Folgende Beispiele nach Luther und Rutter[331]) mögen zur Veranschaulichung dienen:

freiwillige Reaktion		erzwungene Reaktion
Induktor	Aktor	Acceptor
CrO_3	As_2O_3	$H_2S_2O_8$
SO_2	$HBrO_3$	As_2O_3
$FeSO_4$	H_2O_2	KJ

Wie Luther dargetan hat, läßt sich bei quantitativer Untersuchung derartiger induzierter Reaktionen die Reaktionskoppelung durch das Auftreten von Zwischenstufen erklären, was auch nach rein chemischen Beobachtungen zu erwarten war. Über die chemische Natur der Zwischenstufen kann man bis zu einem bestimmten Grade Aufschluß erhalten durch Untersuchung der Abhängigkeit des Induktionsfaktors von den Zahlenwerten des Quotienten (Konzentration des Acceptors):(Konzentration des Induktors) = A.

Mit größer werdendem A nähert sich der Induktionsfaktor einem maximalen Grenzwerte, der in einer einfachen Beziehung zu dem Koeffizienten der Zwischenstufe stehen muß. In dem obigen Beispiele (SO_2, $HBrO_3$, As_2O_3) werden die Reaktionen wahrscheinlich durch die Zwischenstufe $HBrO_2$ (bromige Säure) gekoppelt, sodaß die Gesamtreaktion in folgende Teilreaktionen zu zerlegen wäre:

$$HBrO_3 + SO_2\,aq \rightarrow HBrO_2 + SO_3\,aq$$
$$HBrO_2 + As_2O_3\,aq \rightarrow HBr + As_2O_5\,aq$$

Die Bestimmung des maximalen Induktionsfaktors reicht jedoch zur endgültigen Feststellung der chemischen Natur der Zwischenstufe nicht aus, vielmehr muß hier je nach dem chemischen Charakter der reagierenden Stoffe von Fall zu Fall entschieden werden. Durch Variation der beteiligten Stoffe und Beobachtung des dadurch bewirkten Einflusses auf die Induktion läßt sich ferner bis zu einem gewissen Grade entscheiden, welchem von den drei Stoffen eine spezifische Induktionswirkung zukommt, wonach ebenfalls gewisse Rückschlüsse auf die Natur des Zwischenstoffs zulässig sind; eine allgemeingültige Lösung der Frage ist bis jetzt noch nicht möglich.

Je nach der Beteiligung der drei Stoffe (Induktor, Aktor, Acceptor) an der Koppelung sind mehrere Kategorien von Reaktionen möglich, die von Luther und Schilow eingehend erörtert werden. Wir greifen einige Fälle heraus:

1. Koppelungen durch eine Zwischenstufe des Induktors sind bei vielen Oxydationsreaktionen vorhanden, die bei Gegenwart von Ferroionen verlaufen und die eingehend von Manchot[332]) studiert worden sind, z. B.:

Aktor	Induktor	Acceptor	Beobachter
H_2O_2	$Fe^{\cdot\cdot}$	KJ	Schönbein, Manchot
"	"	Indigo	"
"	"	Weinsäure, Zuckerarten	Fenton
Cl_2	"	"	"
MnO_4'	"	Weinsäure	Keßler, Manchot
"	"	Cl'	Wagner, Keßler
H_2CrO_4	"	KJ	Manchot
"	"	Weinsäure	Keßler
(S_2O_8)	"	Indigo	Manchot
"	"	KJ	Schilow
"	"	As_2O_3	"
"	"	Thiosulfat	"
O_2	"	As_2O_3	Manchot
"	"	Oxysäuren, Oxalsäure	"
$HBrO_3$	"	As_2O_3	Schilo

In Übereinstimmung mit Manchot nehmen Luther und Schilow in diesen Fällen ein höheres Oxyd des Eisens (Eisenperoxyd) an, das die Oxydation des Acceptors besorgt:

$$\text{Aktor} + Fe^{II} \rightarrow Fe^{V} + \text{Aktor}_{red}$$
$$Fe^{V} + \text{Acceptor} \rightarrow Fe^{III} + \text{Acceptor}_{ox}$$

2. Koppelungen durch eine Zwischenstufe des Aktors sind ebenfalls in vielen Fällen untersucht, und zwar kann der Aktor sowohl Oxydations- als auch Reduktionsmittel sein. Einige typische Fälle sind nach Luther und Schilow folgende:

Aktor	Induktor	Acceptor	Beobachter
HNO_3	Zn, Cd	HJ	
"	"	Indigo	
$HBrO_3$	SO_2	As_2O_3	Schilow
"	CH_2O	"	"
"	$Fe^{\cdot\cdot}$	"	"
"	HBr	"	"
"	SO_2	Indigo	Schaer
$KMnO_4$	$Mn^{\cdot\cdot}$	Oxalsäure	Keßler, Harcourt
"	$H \cdot CO_2H$	Indigo	Schilow
"	zahlreiche Reduktionsmittel	Indigo, Oxysäuren, HCl, H_2O_2	"
Weinsäure	HClO	$Cu^{\cdot\cdot}$	Millon
"	H_2O_2, O_3	"	Schilow
"	O_2	"	Traube
"	HClO	$Au^{\cdot\cdot\cdot}$	Luther
Mg	J_2	Alkohole, Äther	Zelinsky

Im ersten Beispiel wird wahrscheinlich primär salpetrige Säure gebildet;

$$HNO_3 + Zn \rightarrow ZnO + HNO_2$$
$$2\,HNO_2 + 2\,HJ \rightarrow J_2 + 2\,NO + 2\,H_2O.$$

Einige der genannten Koppelungsreaktionen lassen sich wohl ebenso ungezwungen durch das Habersche Schema deuten.

Bei den bisherigen Indukt'onen waren von den drei reagierenden Stoffen zwei unspezifisch, d. h. konnten (bis zu einem gewissen Grade) durch andere

Oxydations- bzw. Reduktionsmittel ersetzt werden, während der dritte, spezifisch wirkende Stoff den Zwischenstoff bildete. Sehr zahlreich sind nun Reaktionen, bei denen zwei Stoffen ein wesentlicher Anteil an der Koppelung zukommt. Der Koppelungsmechanismus besteht wahrscheinlich darin, daß aus den beiden spezifischen Stoffen irgendein Komplex gebildet wird, über den die Reaktion ihren Fortgang nimmt. Dabei läßt sich häufig nicht entscheiden, ob der gebildete Komplex rascher reagiert als die Ausgangsstoffe, oder ob die Komplexbildung nur die Bildung einer eigentlichen aktiven Zwischenstufe in die Wege leitet. Auf die Möglichkeit, daß durch Komplexbildungen Reaktionskoppelungen erklärt werden können, hat zuerst J. Wagner[333]) bei der Reaktion: Permanganat + Ferroion + Chlorion hingewiesen, wo er die Bildung einer komplexen Ferrochlorid-Chlorwasserstoffsäure annimmt.

In den folgenden Beispielen (nach Luther-Schilow) ist wahrscheinlich eine Komplexbildung zwischen Acceptor und Induktor anzunehmen, bei der zweiten Reaktion eine Verbindung zwischen antimoniger Säure und Weinsäure, bei der neunten ein Ferroarsenit usw.

Aktor	Induktor	Acceptor	Beobachter
H_2CrO_4, $HMnO_4$	As_2O_3	Weinsäure	Keßler, Schilow
"	Sb_2O_3	"	"
"	FeO	"	Keßler, Manchot
"	As_2O_3	Oxalsäure	Schilow
$HMnO_4$	FeO	Cl′	Wagner
O_2	"	As_2O_3	Manchot
"	"	Oxalsäure, Oxysäuren	"
Cl_2	"	Weinsäure	Fenton
$KBrO_3$, $K_2S_2O_8$	"	As_2O_3	Schilow
O_2	Cu·	UnterschwefligeSäure	Meyer
Ag	"	Schweflige Säure	Stas

Schließlich ist auch eine Reaktionskoppelung durch Komplexe möglich, die aus Aktor und Induktor oder Aktor und Acceptor gebildet sind. So können die bei vielen Sauerstoffaktivierungen primär entstehenden Peroxyde (vgl. S. 56) als Komplexe des Aktors (Sauerstoffs) mit dem Induktor (autoxydabler Stoff) angesehen werden.

Zur **Energetik der Reaktionskoppelungen** ist die Frage besonders wichtig, ob das Zwischenprodukt als unbeständiger Stoff lediglich durch seine größere Umsetzungsgeschwindigkeit bei geringerem Oxydationspotential wirkt, also nur ein „rascheres" Oxydationsmittel darstellt, oder ob intermediär ein Potentialhub stattfindet und der Zwischenstoff auch ein stärkeres Oxydationsmittel bildet; diese Frage ist bisweilen durch eine thermodynamische Betrachtungsweise zu lösen; näheres s. bei Luther und Schilow[330]).

Stufenweise Reduktion der Oxydationsmittel. Besondere Erwähnung verdienen Reduktionen, bei denen höhere Sauerstoffverbindungen der Halogene, ferner Salze der Chromsäure u. a. zu niederwertigen Verbindungen reduziert werden, weil dabei anscheinend eine allgemeingültige Regel für derartige Reduktionsverläufe aufgefunden wurde.

Die Reduktion der Chromsäure durch Jodwasserstoff, Oxalsäure u. a. ist reaktionskinetisch von Jorissen u. Reicher[334]), Schükarew[335]), Seubert und Karstens[336]), de Lury[337]) gemessen worden. Bei der Reduktion der

Chromsäure durch Jodwasserstoff bei Gegenwart von Salzen des zwei-, drei- und vierwertigen Vanadins fanden Luther und Rutter[331]), daß die Chromsäure über Verbindungen des 5- und 4-wertigen Chroms zu Chromisalzen reduziert wird, daß somit sämtliche Stufen $Cr^{VI} \rightarrow Cr^{V} \rightarrow Cr^{IV} \rightarrow Cr^{III}$ durchlaufen werden; durch Zugrundelegung dieses Schemas lassen sich auch die genannten reaktionskinetischen Versuche erklären (vgl. hierzu besonders auch Bray[338]), Jablczynski[339])). Auch chemische Gründe sprechen für eine derartige Stufenfolge, da Salze des 5-wertigen Chroms von Weinland und Friedrich[340]), eine Verbindung des 4-wertigen Chroms CrO_2 von Manchot und Kraus[341]) aufgefunden wurde*).

Ein ähnliches Ergebnis lieferte eine Untersuchung von Luther und Mc Dougall[342]) über die Kinetik der Reaktion zwischen Chlorsäure und Salzsäure. Bei geringen Cl'-Konzentrationen verläuft die Reaktion nach:

$$4H^{\cdot} + 2ClO_3' + 2Cl' \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2H_2O,$$

die in folgende Teilreaktionen zerlegt werden kann:

$$\begin{aligned} \text{primär: } & 4H^{\cdot} + 2ClO_3' + 2Cl' \rightleftarrows 2H_2ClO_3 + Cl_2, \\ \text{sekundär: } & 4H^{\cdot} + 4Cl' + H_2ClO_3 \rightarrow {}^5/_2Cl_2 + 3H_2O \\ & H_2ClO_3 \rightarrow ClO_2 + H_2O. \end{aligned}$$

Aus der Chlorsäure (mit Clv) bildet sich primär eine Verbindung von Cl^{IV}, H_2ClO_3. Allgemein scheint bei Oxydations- und Reduktionsvorgängen Tendenz zur Einhaltung der Reihenfolge der Oxydationsstufen zu bestehen, derart, daß bei der Reduktion der höchsten Stufe zur niedrigsten sämtliche möglichen Zwischenstufen durchlaufen werden.

Elektrochemische Aktivierung. Schließlich können sich die Aktivierungsvorgänge auch in einer galvanischen Kette abspielen; auf derartige Erscheinungen hat Luther[343]) aufmerksam gemacht. Stellen wir aus Zn | $ZnSO_4$ | $HClO_3$ | Pt eine Art von Groveelement zusammen, so zeigt dieses zu Anfang eine ziemlich hohe elektromotorische Kraft von etwa 1,8 Volt, die aber sehr bald nach Stromschluß auf etwa 0,6 Volt zurückgeht, da die Chlorsäure elektrochemisch ein äußerst träges Oxydationsmittel darstellt, das nur ungenügend als Depolarisator wirkt; nach kurzer Zeit entwickelt sich am Platin Wasserstoff. Wird nun zur Platinelektrode ein Salz des 3-wertigen Vanadiums hinzugesetzt, so wird die Chlorsäure aktiviert; es wird unter Bildung von Vanadinsäure Chlordioxyd gebildet mit äußerst kräftigen depolarisierenden Eigenschaften; durch den Zusatz des Vanadinsalzes steigt die E. K. der Kette bis auf etwa 2,2 Volt, und die Elektrode erweist sich als verhältnismäßig wenig polarisierbar.

Wird bei der Elektrolyse der Chlorsäure das Vanadisalz elektrochemisch aus Vanadinsäure erzeugt, so beobachtet man, wie zu erwarten, ebenfalls Aktivierung, was sich nach Luther zu einem Vorlesungsversuch verwerten läßt. Wird eine Lösung von Chlorsäure zwischen Platinelektroden bei getrenntem Kathoden- und Anodenraum elektrolysiert, so hört die Wasserstoffentwicklung auf, falls man zur Kathodenflüssigkeit etwas Vanadinsäure hinzufügt, es läßt sich auch das gebildete Chlordioxyd direkt nachweisen. Man kann die Vanadinsäure als kathodischen Depolarisationskatalysator für Chlorsäure betrachten.

---

*) Vgl. dieses Handbuch, Bd. IV, 1. (2) S. 286.

Autoxydation unter Ozonbildung. Etwas abseits von den bisher untersuchten Fällen stehen die Autoxydationen, bei denen in trockener Reaktion Ozon auftritt; der einzige gut untersuchte Fall dieser Art bezieht sich auf die langsame Verbrennung des Phosphors, die bekanntlich von einer Leuchterscheinung und Ionisierung begleitet ist. Gegenwart von Wasser beschleunigt die Ozonbildung, doch scheint die Aktivierung auch in vollkommen trockener Luft vor sich zu gehen. Bei Anwesenheit von Wasser entsteht außer Ozon noch Hydroperoxyd. Jedes Phosphoratom vermag bei seiner Oxydation 0,4 bis 0,6 Atome Sauerstoff zu aktivieren*).

Dieser Vorgang wird von Engler[291]) so gedeutet, daß hier wie bei allen typisch trockenen Oxydationen der Sauerstoff sich unter Bildung eines Moloxyds an den Phosphor anlagert, das hälftig seinen Sauerstoff an eine zweite Sauerstoffmolekel abgibt; bei der Autoxydation soll somit der Sauerstoff selbst als Acceptor wirken, etwa im Sinne folgender Formeln:

$$P_2 + O_2 \rightarrow P_2O_2;\ P_2O_2 + O_2 \rightarrow P_2O + O_3.$$

Da das Ozon ein bedeutend höheres Potential besitzt als Sauerstoff, so muß die zu der Bildung des Ozons nötige freie Energie durch einen entsprechenden Potentialfall geliefert werden, der in der Bildung der Oxyde des Phosphors besteht.

Anscheinend finden auch bei der langsamen Verbrennung des Schwefels bei niederer Temperatur ähnliche Vorgänge statt[344]), [428]).

Autoxydation und Katalyse. Die unter dem Einfluß gewisser Stoffe, der Autoxydatoren, zustandekommenden Sauerstoffübertragungen sind unter die katalytischen Vorgänge zu rechnen (Übertragungskatalysen), und es folgt daraus, daß Autoxydationsvorgänge auch für das Verständnis gewisser Katalysen von Bedeutung sind.

Wird ein Stoff B unter dem Einfluß des Katalysators A oxydiert:

$$2B + O_2\ (+ A) \rightarrow\ 2BO + (A),$$

so ist die Wirkung von A häufig durch die Bildung eines Zwischenproduktes im Sinne der Gleichungen:

$$A + O_2 \rightarrow AO_2;\ AO_2 + 2B \rightarrow 2BO + A$$

zu erklären. Die Systematik dieser Vorgänge haben Engler und Weißberg[291]) erörtert.

Von den Katalysatoren verdienen die Metalle und unter ihnen das Platin das meiste Interesse. Die katalytische Wirkung des Platins bei der Knallgasvereinigung erklärt sich nach Engler und Wöhler[87]) durch die primäre Bildung von Oxyden des Platins z. B. PtO_2, $Pt + O_2 \rightarrow PtO_2$; $PtO_2 + 2H_2 \rightarrow Pt + 2H_2O$. Dabei ist natürlich anzunehmen, daß die Reaktion über diese Zwischenstufen sowie die Oxydation des Wasserstoffs durch die Oxyde des Platins schneller erfolgt als die direkte Oxydation des Wasserstoffs. Tatsächlich wird der Vorgang aber verwickelter verlaufen, indem auch die Löslichkeit des Wasserstoffs in Platin zu berücksichtigen sein wird (vgl. S. 61).

*) Vgl. dieses Handbuch Bd. III, 3, S. 380.

Daß Platin in feiner Verteilung, als Mohr, leichter Autoxydation fähig ist, ist durch die eingehenden Versuche Wöhlers[345]) sichergestellt. Auch die trockene Vereinigung des Schwefeldioxyds mit Sauerstoff unter dem Einfluß des Platins und anderer Katalyte wird in ähnlicher Weise zu erklären sein. Ferner ist an die Wirkung gewisser metallischer Katalysatoren bei organisch-chemischen Oxydationen (z. B. die Wirkung metallischen Kupfers bei der Bildung des Formaldehyds aus Methylalkohol und Sauerstoff) zu erinnern, die auch auf intermediärer Peroxydation des Metalls beruhen kann. Wahrscheinlich führen auch viele durch Metalle bewirkte katalytische Reaktionen nicht synthetischer Art bei sauerstoffhaltigen Verbindungen über die Metallperoxyde. Hierzu gehören die schönen Versuche von Bredig und seinen Mitarbeitern[346]) über die Hydroperoxydzersetzung. Bredig und Ikeda nahmen an, daß die Hydroperoxydkatalyse an Platin und anderen Metallen in zwei Stufen erfolge:

$$y H_2O_2 + n Me \rightarrow Me_nO_y + y H_2O$$
$$Me_nO_y + y H_2O_2 \rightarrow y O_2 + y H_2O + n Me$$

Tatsächlich ließ sich an Quecksilberoberflächen, wo die Wasserstoffperoxydzersetzung eine rhythmisch pulsierende ist, die Bildung eines Häutchens von Quecksilberperoxyd nachweisen. Der damit erwiesene Reaktionsverlauf:

$$2 Hg + 2 H_2O_2 \rightarrow Hg_2O_2 + 2 H_2O$$
$$Hg_2O_2 \rightarrow 2 Hg + O_2$$

bildet zugleich eine Bestätigung der Peroxydtheorie von Engler und Bach.

Auch der Bleikammervorgang ist von Engler und Weißberg[291]) im Sinne der Autoxydationstheorie behandelt worden. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß manche dieser katalytischen Wirkungen, vor allem die bei Gegenwart von Wasser sich abspielenden, einfacher durch die Dehydrierungstheorie Wielands gedeutet werden können.

Von den äußerst zahlreichen katalytischen Wirkungen der Metallsalze in Lösungen gehören hierher z. B. der Einfluß von Kupfersalzen auf die Oxydation der Sulfite (Titoff[347])), die von Jorissen und Reicher[226]) studierten katalytischen Wirkungen der Salze des Mangans, Kupfers, Chroms, Cers, Kobalts, Eisens auf die Oxydation von Oxalsäurelösungen. Häufig sind es gerade Salze solcher Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen aufzutreten vermögen, denen eine besonders starke katalytische Wirkung eigen und bei denen somit die Annahme intermediärer Oxydationen und Reduktionen nicht unwahrscheinlich ist.

Interessant sind auch die durch komplexe Kupferammoniakate bewirkten Übertragungskatalysen. Wie schon Schönbein[348]) beobachtete, geht beim Behandeln von Kupfer mit Ammoniak und Luft das Metall in Lösung und gleichzeitig wird ein Teil des Ammoniaks zu salpetriger Säure oxydiert; später fand Loew[349]), daß die gleiche oxydierende Wirkung auch von einer fertigen Lösung von Cupriammoniakhydroxyd ausgeübt wird. Diese älteren Beobachtungen sind von W. Traube[350]) weiter verfolgt worden; danach sind auch die komplexen Salze der aliphatischen Amino- und Hydroxylverbindungen, ferner die innerkomplexen Kupfersalze der Aminosäuren bei Gegenwart von Alkali autoxydabel.

Biologische Oxydationsvorgänge.

Im Tier- wie auch im Pflanzenkörper finden Oxydationen der verschiedensten Art statt, die für den Stoffwechsel die größte Bedeutung haben und wichtige Glieder in der Reihe der Lebensvorgänge bilden. Der Oxydation unterliegen im Tierkörper in erster Linie die ihm als Nahrungsmittel zugeführten Stoffe wie Fette, Kohlenhydrate und Eiweißstoffe, die schließlich zu Kohlendioxyd und Wasser verbrannt oder in Form von Abfallstoffen wie Harnstoff u. a. aus dem Organismus ausgeschieden werden.

Die Mehrzahl der Verbindungen, die im Tierkörper — und ähnliches gilt für die Pflanze — oxydiert werden, erweisen sich gasförmigem Sauerstoff gegenüber als indifferent, der Sauerstoff muß somit vorher erst aktiviert werden.

Diese biologischen Autoxydationserscheinungen sind meist Fermenten (in der Regel eiweißartiger Natur) zugeschrieben worden. Den meist sehr verwickelten und in den Einzelheiten z. T. noch rätselhaften Erscheinungen schien am besten eine Theorie gerecht zu werden, die ungefähr gleichzeitig von Bach und Chodat[351]) sowie von Engler[351a]) aufgestellt wurde. Danach vollziehen sich die biologischen Autoxydationen durch die sog. Oxydasefermente in ähnlicher Weise wie die rein chemischen Vorgänge in vitro: der Sauerstoff wird zuerst molekular gebunden, und die primär erzeugten Peroxyde besorgen die Oxydation der organischen Verbindungen. Allerdings liegen in der Mehrzahl der Fälle nicht so einfache Verhältnisse vor wie bei den bislang hier berücksichtigten Autoxydationen. Nach Bach und Chodat wird die eigentliche oxydative Wirkung in der Regel von zwei Stoffen ausgeübt, von Oxygenase + Peroxydase. Als Oxygenase bezeichnen sie organische Verbindungen, die unter Sauerstoffaufnahme in Peroxyde übergehen; durch Wasser geben sie leicht Hydroperoxyd ab. Die an sich schwach oxydierende Kraft der Oxygenasen wird durch die Anwesenheit der Peroxydasen verstärkt.

Nach Herzog[352]) handelt es sich bei diesen biologischen Autoxydationen um induzierte Reaktionen, wo Sauerstoff den Aktor, das System Peroxyd-Peroxydase den Induktor und der zu oxydierende Stoff den Acceptor darstellt.

Bei einigen Oxydasen ist die katalytische Wirkung an die Gegenwart von Metall (meist Mangan- oder Eisen-)salzen gebunden. Daß die Oxydation verwickelter organischer Verbindungen durch gewisse Metallsalze katalytisch beschleunigt wird, ist schon seit langem bekannt (S. 68); so läßt sich nach Traube Rohrzucker durch Schütteln mit Luft bei Gegenwart von ammoniakalischer Kupferoxydlösung leicht oxydieren.

Von wichtigeren Oxydationsfermenten seien unter andern genannt:

Alkoholasen, zu denen die Alkoholoxydase Buchners gehört, die Alkohole zu den entsprechenden Carbonsäuren oxydiert.

Aldehydase, eine tierische Oxydase, die Salicylaldehyd zu Salicylsäure, Benzylalkohol zu Benzoesäure oxydiert.

Phenolasen, Fermente, die aromatische Phenole unter Farbstoffbildung oxydieren und Guajaktinktur bläuen; sehr eingehend ist die Laccase aus dem Lackbaum untersucht.

Über die chemische Natur der die Oxydationen auslösenden Stoffe ist noch sehr wenig bekannt und die Fermentnatur mancher Oxydasen noch nicht sichergestellt. Das gilt unter andern nach den Untersuchungen von Euler und Bolin[353]) für die vielfach studierte Laccase; nach ihnen wird die kata-

lytische Wirkung dieses „Fermentes" bedingt durch Natriumsalze organischer Oxysäuren (Weinsäure, Zitronensäure, Gluconsäure) bei Gegenwart von Mangansalzen.

Den Oxydasen stehen in gewisser Weise nahe die Katalasen, im lebenden Gewebe weit verbreitete Fermente, die die Fähigkeit besitzen, Hydroperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen; ob sie an den eigentlichen biologischen Oxydationsreaktionen Anteil haben, ist noch nicht befriedigend erklärt.

Eine Reihe von Beobachtungen sind jedoch im Rahmen der kurz skizzierten Theorie der Sauerstoffaktivierung schwer verständlich. Wesentlich einfacher erscheint eine von Wieland[353a]) entwickelte Vorstellung, der mit Erfolg seine Dehydrierungstheorie (S. 61) auf die oxydativen Vorgänge im Organismus angewendet hat. Danach entstehen diese Reaktionen durch enzymatische Aktivierung nicht des Sauerstoffs, sondern des Wasserstoffs. Daß manche Fermente ihrer Natur nach dehydrierend sind, hat sich in vielen Fällen durch Ausschaltung des Sauerstoffs sicher nachweisen lassen; so oxydiert das Ferment der Essigsäurebakterien Alkohol „sauerstofflos", wenn der aktivierte Wasserstoff durch Chinon oder Methylenblau gebunden wird. Die Reaktion entspricht der früher erwähnten sauerstofflosen Verbrennung der Aldehyde, wo Palladium als Wasserstoff-Acceptor wirkte. Auch der oxydative Abbau der Nahrungsmittel und andere interzelluläre Vorgänge sind an der Hand dieser durch die anorganischen Modellreaktionen gut begründeten Theorie in ihrem Mechanismus zu erfassen*).

Schließlich haben neuere Untersuchungen O. Warburgs[206]) wichtige Zusammenhänge zwischen biologischen Oxydationserscheinungen und kapillarchemischen Vorgängen aufgedeckt. Der Vorgang der Zellatmung, bei dem unter anderm Eiweißstoffe durch molekularen Sauerstoff verbrannt werden, läßt innerhalb der Zelle die Verbrennungsprodukte von Aminosäuren mit beträchtlicher Geschwindigkeit entstehen, während der Umsatz außerhalb des Organismus unendlich langsam erfolgt. Die gewaltige Reaktionsbeschleunigung erklärt sich nach Warburg zunächst dadurch, daß die Atmung eine an Oberflächen verlaufende Reaktion ist und in analoger Weise durch die Faktoren geändert wird, die auch sonst Oberflächenreaktionen beeinflussen. Wie die vorwiegend an festen Wänden verlaufende Knallgasvereinigung (s. S. 46) stark verzögert wird, falls Stoffe wie Äther zugegen sind, die von dem festen Körper adsorbiert werden und die Gase von der Oberfläche verdrängen, so wird die Zellatmung (ebenso wie die hier nicht zu besprechende Assimilation) durch die oberflächenaktiven Narcotica — Alkohole, Ketone u. a. — gehemmt. In homologen Reihen der Narcotica steigt ihre lähmende Wirkung mit steigendem Molekulargewicht, und zwar ergab sich ein Parallelismus zwischen der atmungshemmenden Wirkung und den Adsorptionskonstanten der Narcotica.

Jedoch genügt diese „Aktivierung" der verbrennlichen Stoffe durch Adsorption noch nicht zu ihrer raschen Verbrennung; es muß auch der Sauerstoff, der der Zelle in molekularer Form zugeführt wird, noch „aktiviert" werden. Als spezifischen Katalysator der Zellatmung in diesem Sinne hat Warburg durch scharfsinnige Versuche das Eisen nachgewiesen, obwohl es

---

*) Näheres über Fermente s. bei Oppenheimer, „Die Fermente und ihre Wirkungen."

nur in Zehntel oder Hundertel Milligrammen auf 1 g Zellmasse vorkommt. In der atmenden Zelle spielt sich ein Kreislauf ab, bei dem zweiwertiges Eisen durch molekularen Sauerstoff auf eine höhere Oxydationsstufe gehoben wird, die dann mit der zu veratmenden organischen Substanz unter Rückbildung zweiwertigen Eisens reagiert. Diese wesentliche Rolle des Eisens bei der Atmung erklärt auch die außerordentlich hemmende Wirkung der Blausäure auf die Atmungsvorgänge; HCN lähmt in viel kleinerer Konzentration als die oberflächenaktiven Stoffe, indem sie das Eisen durch Komplexbildung zur Katalyse unwirksam macht. Ähnlich hemmen auch As_2O_3 und H_2S. — Aber nur besondere Bindungsformen des Eisens reagieren in dieser Weise. Warburg konnte zeigen, daß das Eisen an Stickstoff gebunden sein muß, um als Oxydationskatalysator für Aminosäuren zu dienen. Der Glührückstand von Hämin oder andere Kohlensorten, die gleichzeitig Eisen und Stickstoff in geringer Menge enthalten, lassen durch molekularen Sauerstoff Aminosäuren qualitativ und quantitativ in gleicher Weise zu CO_2, NH_3 (und gegebenenfalls H_2SO_4) verbrennen, wie die lebende atmende Zelle; sie bilden also ein vollständiges Modell der Atmung. Auch für die Verbrennung der Kohlenhydrate und der Fette ist das Eisen unentbehrlich, hier aber in anderer Form. Für die Kohlenhydrate scheint die gleichzeitige Gegenwart von Phosphaten (vgl. Meyerhof[206a]), für die Fettsäuren diejenige von SH-Gruppen (wie z. B. im Cystein) erforderlich zu sein.

Das „Atmungsferment" besteht danach aus einer Summe verschiedener katalytisch wirksamer Eisenverbindungen, die in der Zelle vorhanden sind, und die Atmung vollzieht sich durch ein eigentümliches Zusammenspiel unspezifischer Oberflächenkräfte und spezifischer chemischer Kräfte.

Nachweis und Bestimmung des Sauerstoffs.

Qualitativ wird reines oder mit nur geringen Mengen anderer Gase vermischtes Sauerstoffgas durch die Eigenschaft erkannt, einen glimmenden Span zur Entzündung zu bringen; doch ist zu beachten, daß auch Stickoxydul die gleiche Eigenschaft besitzt.

Quantitativ wird Sauerstoff in Gasgemischen oder in Lösungen nach den Methoden der Gasanalyse bestimmt.

Absorptionsmittel für Sauerstoff, die in der Gasanalyse verwendet werden, sind:

1. Phosphor in Gestalt dünner Stangen bei Gegenwart von Wasser.

2. Kaliumpyrogallatlösung (z. B. 40 g Pyrogallol, 90 g H_2O und 70 g Kalilauge von der Dichte 1,55); sie gibt bei der Absorption des Sauerstoffs stets kleine Mengen Kohlenoxyd ab, weshalb dieses Mittel bei spektroskopischen Zwecken ausgeschlossen ist.

3. Metallisches Kupfer bei höherer Temperatur.

4. Metallisches Kupfer bei Gegenwart einer wäßrigen Lösung von Ammoniak und Ammoniumcarbonat, besser noch bei Gegenwart einer gesättigten Lösung von Chlorammonium in einer Mischung gleicher Teile konzentrierter Ammoniaklösung und Wasser.

5. Eine Lösung von Cuprochlorid in Salzsäure, in der sich metallisches Kupfer in Form von Drahtrollen befindet.

6. Ferro- und Chromosalze.

7. Alkalische Lösung von Natriumhyposulfit.

Allgemein eignen sich von den alkalischen Lösungen sauerstoffabsorbierender Mittel diejenigen in Kalilauge besser[354]) als solche in Natronlauge; besonders eine Lösung von Oxyhydrochinon, die aus Kalilauge und Triacetyloxyhydrochinon herstellbar ist.

Zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Mengen Sauerstoff benutzen Binder und Weinland[355]) eine alkalische Lösung von Ferrosulfat und Brenzcatechin, die sich bei Gegenwart von Sauerstoff unter Bildung von Tribrenzcatechin-Ferrisäure intensiver rot färbt.

Ozon, O_3.

Geschichtliches. Sauerstoff existiert noch in einer allotropen Modifikation, als Ozon. Dessen wissenschaftliche Erforschung beginnt ungefähr mit dem Jahre 1840, als Schönbein fand, daß bei der Elektrolyse des Wassers ein Stoff entstand, der stärker oxydierende Eigenschaften besaß als Sauerstoff. Die Geschichte des Ozons ist jedoch wesentlich älter und geht auf eine Beobachtung van Marums (1785) zurück, daß Luft in der Nähe arbeitender Elektrisiermaschinen einen stechenden Geruch annimmt. Schönbein hielt den Stoff zuerst für ein höheres Oxyd des Wasserstoffs, Delarive, Marignac, Frémy und Becquerel erkannten seine eigentliche Natur; weitere Untersuchungen verdankt man u. a. v. Babo und Soret[356]), der die erste Dichtebestimmung des Ozons ausführte.

Aus später zu erörternden Gründen wurde Ozon auch negativ-(elektrisch)-aktiver Sauerstoff genannt; alle Versuche, einen positiv-(elektrisch)-aktiven Sauerstoff — zeitweilig „Antozon" genannt — darzustellen (s. besonders bei Meißner[362])), sind gescheitert; Antozon existiert nicht. Die polar elektrische Natur von Ozon $\overset{-}{O}$ und Antozon $\overset{+}{O}$ sollte sich nach Schönbein, Meißner u. a. auch in gewissen Sauerstoffverbindungen, den Ozoniden*) und Antozoniden wiederfinden. Zu jenen rechnete man unter andern die Hyperoxyde des Silbers, Bleis, Mangans, zu diesen das Hydroperoxyd, Calcium- und Bariumsuperoxyd. Der Unterschied im chemischen Verhalten dieser Oxyde wird jedoch befriedigend durch die Strukturtheorie erklärt (s. S. 37)**).

Vorkommen. Da das Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur ganz nach der Sauerstoffseite verschoben ist, so kann sich Ozon in der Natur nur unter solchen Verhältnissen finden, wo es ständig neu gebildet wird. Das ist in der Atmosphäre der Fall, und zwar einmal nach Gewittern[357]), sodann aber in großen Höhen infolge der ultravioletten Strahlung der Sonne (Hartley[358]), Pring[359]), Strutt[360])). Ob in tieferen Schichten mit ihren vielen zersetzenden Katalysatoren Ozon vorhanden sein kann und ist, darüber liegen zahlreiche Arbeiten widersprechendsten Inhalts vor (eine Zusammenstellung s. bei Fonrobert***)). Ebenso steht es mit der Frage einer Ozonbildung im Lebensvorgang der Pflanze und daher des angeblichen Ozonreichtums der Wälder. Nachgewiesen dagegen ist das Vorhandensein von Ozon in natürlichen Quellwässern von Fiuggi und Monte

*) Unter „Ozoniden" versteht man jetzt gewisse organische Ozonverbindungen (s. S. 97).

**) Weiteres zur Geschichte des Ozons s. in Englers historisch-kritischen Studien über das Ozon (Leopoldina 1879), sowie bei Fonrobert „Das Ozon" (Stuttgart, 1916).

***) „Das Ozon", Stuttgart 1916, S. 24.

Amiata, in denen bis 0,13 Promille[361]) gefunden wurden. Die Bildung kann auf radioaktiver Strahlung beruhen; doch werden auch chemische oder biologische Autoxydationsvorgänge als Ursache angenommen.

Darstellung und Bildung. Die wichtigsten Bildungsweisen von Ozon (d. h. mehr oder weniger an Ozon angereichertem Sauerstoff) sind folgende:

1. Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf Luft oder Sauerstoff. Die zu diesem Zwecke zuerst von Werner von Siemens gebauten Apparate, Ozonisatoren, bestehen aus zwei konzentrisch ineinander gesetzten Glasröhren, von denen die innere auf der Innenseite, die äußere auf der Außenseite mit Stanniol belegt sind. Durch den ringförmigen Zwischenraum strömt Sauerstoff oder Luft, während die Belegungen mit den Polen eines Funkeninduktors verbunden sind. Dieser Grundtypus für alle späteren Ozonisatoren hat wiederholt Abänderungen erfahren. Vielfach wird jetzt Berthelots Ozonisator verwendet[363]). Er besteht ebenfalls aus zwei ineinandergesetzten Röhren, die durch Schliffe verbunden oder miteinander verschmolzen sind. Das innere Rohr wird mit Leitungswasser oder verdünnter Schwefelsäure gefüllt und das Ganze senkrecht in ein Gefäß mit Wasser gestellt. In die Flüssigkeit tauchen die mit dem Induktor verbundenen Elektroden (aus Aluminium oder Nickel). Zweckmäßig werden mehrere Ozonisatoren nebeneinander geschaltet in einem großen Batterieglas aufgestellt; die Verbindungen mit dem Zu- und Ableitungsrohr für Sauerstoff werden durch Quecksilberverschlüsse bewirkt.

Von abgeänderten Ozonisatoren seien noch diejenigen von v. Babo[364]), Houzeau[365]), Shenstone und Priest[366]) genannt.

Die Darstellung von Ozon für Laboratoriumzwecke im großen hat Harries[367]) beschrieben, diejenige reinsten Ozongemisches Riesenfeld und Schwab[368]).

Zur Erzielung hoher Ozonkonzentrationen sind geringe Schichtdicke des Sauerstoffs, dünnes Glas und geeignete Spannung erforderlich. An Stelle des Induktionsstroms wird in der Technik zweckmäßig hochtransformierter Wechselstrom benutzt. Der Sauerstoff ist möglichst gut zu trocknen. Zur Erzielung guter Ausbeuten ist es ferner erforderlich, Temperaturerhöhung zu vermeiden; den Einfluß der Temperatur auf die im Ozonisator erreichten Ausbeuten hat A. Ladenburg[369]) untersucht; unter sonst gleichen Bedingungen wurden folgende Ozonmengen erhalten:

0^0	10^0	15^0	25^0	30^0
10,79	8,53	7,82	6,54	4,55 Proz.

(vgl. auch Beill[370]) und Mailfert[371]).

v. Wartenberg und Mair[372]) untersuchten die Energieausbeute an Ozon bei verschiedenen Drucken und fanden, daß sie gerade bei etwa 1 Atm. ein Maximum besitzt.

Eine ausführliche Zusammenstellung der Abhängigkeit der Ozonausbeute von den physikalischen Bedingungen der Entladung bringt die vortreffliche Monographie von Moeller*). Vgl. die graphischen Methoden von H. Becker[372a]).

Ähnlich den beschriebenen Ozonisatoren sind die nach Vorschlägen von Siemens und Halske und Abraham-Marmier gebauten, die für verschie-

*) Moeller „Das Ozon". Braunschweig 1921.

dene Zwecke in der Technik Anwendung finden. Andere Typen haben keine erhebliche technische Bedeutung. Eine Zusammenstellung s. bei Kausch[373]), Guilleminot[374]), Elworthy[375]); vgl. auch den Vortrag von Erlwein[376]), sowie Moeller*).

Vorgänge bei der Entladung in der Siemensröhre. Die elektrischen Vorgänge bei der Entladung in dem Siemensschen Ozonisator haben besonders ausführlich E. Warburg und Leithäuser[377]) untersucht. Wird an die Belegungen eines mit Stanniol bekleideten gläsernen Ozonisators eine hinreichend hohe Wechselspannung angelegt, so treten in dem sauerstoffhaltigen Entladungsraum Leitungs- und Verschiebungsströme auf, von denen jene auf den Sauerstoff ozonisierend einwirken. Beim Durchgang der Entladung durch die Röhre beobachtet man ein Leuchten des Gases, besonders deutlich bei großer Stromdichte; wird die Stromdichte verkleinert, so bemerkt man Büschel, die an einzelnen Stellen der Wände des Entladungsraumes übergehen. Die Ozonausbeute ist die Resultante zweier Stromwirkungen, einer ozonbildenden und ozonzersetzenden, die sich im Falle des Wechselstroms übereinander lagern; sie ist abhängig von den Dimensionen und der Form der Ozonröhre, von den elektrischen Faktoren, Stromdichte, Stromform (sinusförmiger Wechselstrom oder unterbrochener Gleichstrom), Frequenz, von der Temperatur, der Durchleitungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs sowie von dessen Druck. Bei gleicher effektiver Stromstärke im sekundären Stromkreise ist die Ozonausbeute ungefähr der mittleren (Leitungs-) Stromstärke proportional.

Lechner[378]) hat die ozonisierende Wirkung des unterbrochenen Gleichstroms (Induktor) und des reinen sinusförmigen Wechselstroms miteinander verglichen. Bei gleicher effektiver elektrischer Leistung erweist sich unterbrochener Gleichstrom als überlegen, da zur Ozonisierung eine gewisse Minimalspannung erforderlich ist, unterhalb welcher sich im Gasraum kein Leitungsstrom ausbildet.

Der Einfluß der Spannung ist u. a. auch von Chassy[381]) untersucht worden. Ozon entsteht erst von einer bestimmten Spannung ab, deren Absolutwert von der Gestalt des Ozonisators abhängt, und die Ozonbildung steigt von da ab beschleunigt mit wachsender Spannung.

Von wesentlichem Einfluß ist die Frequenz des angewandten Wechselstroms. Während man aber früher der Ansicht war[382]), daß bei etwa 500 Perioden ein Optimum der Ozonausbeute erreicht sei, hat eine neue Untersuchung von Starke[383]), der Frequenzen von einigen 10000 anwandte, gezeigt, daß hierdurch die Ausbeute insofern erheblich gesteigert werden kann, als die einzelne Ozonisatorröhre bei höheren Frequenzen mehr Energie aufzunehmen vermag. Wenn auch die Ausbeute auf 1 Kilowattstunde hierdurch unberührt bleibt, so kann doch erheblich an Anlagekosten gespart werden. Diese Tatsache scheint berufen zu sein, den mannigfachen chemischen Wirkungen des Ozons ein weiteres Eindringen in die Technik zu ermöglichen, dem bisher durch die großen Kosten eine gewisse Grenze gezogen war. Eine direkte Erhöhung des Nutzungsfaktors durch Druckerhöhung will Hartmann[383b]) erreicht haben, während Chassy[383c]) dessen völlige Invarianz betont. H. Fischer[383a]) untersuchte die Ozonbildung durch Teslaströme; die Ausbeuten zeigen keinerlei Steigerung gegenüber der Niederfrequenz-Ozonisierung. Die Abhängigkeit von Elektrodenmaterial, Plattenabstand usw. ist ebenfalls dieselbe.

*) l. c. S. 122ff.

Nach Ruß[384]) ist auch das Gefäßmaterial und die Belichtung der Ozonröhre von Einfluß auf die Ausbeute; unter sonst gleichen Bedingungen nimmt diese nämlich in dem Maße ab, als die Ultraviolettdurchlässigkeit des Gefäßmaterials steigt; eine Ozonröhre aus Quarz lieferte eine wesentlich geringere Ausbeute als eine gleich große aus Geräteglas.

Die Methodik der Messungen der elektrischen Faktoren an Ozonröhren, die, um zur Ausbeute in Beziehung gesetzt werden zu können, im Sekundärkreis erfolgen müssen, haben nach Warburg besonders Ehrlich und Ruß ausgebildet[385]).

Es genügt übrigens, die elektrischen Entladungen eines Induktoriums durch ein mit Sauerstoff gefülltes Geißlersches Rohr zu senden, um Ozonbildung zu beobachten; wird dabei das Rohr durch flüssige Luft gekühlt, so scheidet sich nach Goldsteins[386]) Versuchen flüssiges Ozon als blauer Anflug an den inneren Gefäßwänden ab. Briner und Durand[387]) erhielten so unter einem günstigsten mittleren Druck von 100 mm 55 g Ozon für 1 Kilowattstunde.

Wird Sauerstoff mit veränderlicher Geschwindigkeit durch den Ozonisator geleitet, so steigt, wie schon Fröhlich[379]) fand, die Ozonmenge mit der Geschwindigkeit des Gasstroms bis zu einem Maximum; nach Warburg[380]) kommt bei großer Geschwindigkeit praktisch nur die Ozonbildung in Frage. Die Ozonkonzentration strebt aber bei fallender Strömungsgeschwindigkeit einem Maximum zu.

2. Ozonbildung durch Gleichstromentladung. In elektrischer Beziehung einfacher ist die Ozonbildung durch sogenannte stille Gleichstromentladung; Aufklärung über die Vorgänge verdankt man auch hier den grundlegenden Untersuchungen Warburgs und seiner Schüler. Zur bequemen Untersuchung der Erscheinung benutzt man eine Art von Differentialozonometer (s. S. 89), zwei mit Sauerstoff gefüllte Kugeln, die durch ein mit Schwefelsäure gefülltes U-Rohr als Manometer verbunden sind; in einer der Kugeln wird durch Spitzenentladung (die Spitze steht einer geerdeten Metallplatte gegenüber) die Ozonbildung hervorgerufen und dessen Konzentration in bekannter Weise durch die Volumenänderung gemessen[388]).

Bei der Einwirkung der Entladung auf Sauerstoff muß auch hier, wie bei der Wechselstromentladung, eine ozonbildende und -zersetzende Wirkung unterschieden werden, deren Geschwindigkeiten unter gewissen Umständen einzeln gemessen werden können; die Reaktion strebt somit einem stationären Zustand zu. Mit wachsender Temperatur nimmt der maximale Ozongehalt deshalb ab, weil die ozonzersetzende Wirkung der Entladung wächst, während sich die Ozonbildung nur wenig mit der Temperatur ändert. Wichtig ist ferner der Befund, daß die negative Spitzenentladung unter gleichen Bedingungen die dreifache Menge Ozon liefert wie die positive, weil die Bildungsgeschwindigkeit für die negative Entladung um diesen Betrag größer ist, während die Zersetzungsgeschwindigkeit ungefähr den gleichen Betrag hat wie bei positiver Entladung.

Die Ozonbildung ist ferner[389]) aufs engste verknüpft mit den leuchtenden Vorgängen an den Spitzen. Ozon bildet sich nur, wenn ein Leuchten an den Spitzen auftritt, und die Art des Leuchtens gestattet, bis zu einem gewissen Grade die Ausbeute zu schätzen. Bei negativem Spitzenpotential, wobei sich das Licht nur an der Spitze befand, ergab sich Unabhängigkeit

der durch 1 Coulomb gebildeten Ozonmenge von der Spannung und der Beschaffenheit der Elektrode, wenn die Stromstärke konstant war:

Amp.	Volt	g O_3 für 1 Coulomb
$57{,}0 \cdot 10^{-6}$	4200	0,0375
57,5 „	9880	0,0386
57,2 „	11730	0,0387

Bei positivem Spitzenpotential wächst die Ozonmenge schnell mit der Stromstärke und ist bei schwachen Strömen kleiner, bei stärkeren größer als für negatives Spitzenpotential. Bei negativem sind zur Erzeugung von 1 g-Äquivalent Ozon 30—500 Coulombs erforderlich. Danach kann aber die Ozonbildung kein elektrolytischer Vorgang sein, sonst müßte die Strommenge für das g-Äq. 96540 Coul. betragen. Vielmehr ist nach Warburg die Ozonbildung als photo- oder kathodochemischer Vorgang aufzufassen, der durch die bei der Entladung auftretenden Kathodenstrahlen und ultravioletten Strahlen zustande kommt.

Diese Auffassung haben Krüger und Moeller[390]) mittels direkter Beobachtung der Ozonbildung durch Kathodenstrahlen geprüft. Führt man die Ozonbildung auf eine primäre Spaltung einer Sauerstoffmolekel nach $O_2 \rightarrow O^{\cdot} + O'$ und Vereinigung der Spaltstücke mit O_2-Molekeln zurück, so ergäbe sich Proportionalität zwischen Elektronenzahl, d. h. Stromstärke und Ozonmenge, d. h. das Faradaysche Gesetz. Da sich aber 10^2 bis 10^3mal soviel Ozonmolekeln bilden, wie der Primärelektronenzahl entspricht, führen die Autoren den Hauptanteil an der Ozonbildung auf die Durchquerung der Sauerstoffmolekeln durch Sekundärelektronen zurück, die ihrerseits bei der Durchquerung von Molekeln durch Primärelektronen abgespalten worden sind. Vergleichsmessungen in Stickstoff zeigten übrigens, daß die Anwesenheit von Ozon die weitere Sekundärstrahlung zurückdrängt.

Über die Ozonausbeute bei der Gleichstromentladung s. Warburg[391]).

Das Gleichgewicht zwischen ozonbildender und ozonzerstörender Wirkung der Spitzenentladung in Sauerstoff fand auch Cermak[392]) von vielen Faktoren abhängig, so von der Ladungsart der Spitzen (bei negativer Spitze mehr Ozon als bei positiver Spitze), der Form der Spitze, der Stromstärke, der Reinheit des Gases und dessen Druck. Anderegg[393]) jedoch fand die Ozonkonzentration unabhängig von dem Vorzeichen des Spitzenpotentials.

3. Elektrolyse der Schwefelsäure. Daß bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure an Platin- oder Goldanoden ozonhaltiger Sauerstoff entsteht, war schon Schönbein bekannt. Man kann die Ozonbildung leicht veranschaulichen, indem man in einem U-Rohr mäßig konzentrierte Schwefelsäure (1 Teil H_2SO_4, 1 Teil H_2O) unter Anwendung eines Platindrahtes als Anode und eines Platinbleches als Kathode mit einer Spannung von etwa 10 Volt elektrolysiert; vgl. Krebs[394]), Soret[395]), Mc Leod[396]), Targetti[397]) u. a. Für die Erzielung höherer Ozonkonzentrationen wurde vor allem eine hohe anodische Stromdichte (Platindraht als Anode), tiefe Temperatur, sowie bestimmte Konzentration an Schwefelsäure als förderlich erkannt. Mc Leod erreichte Ozonkonzentrationen von über 17 Proz.; doch kann seine Versuchsanordnung als Darstellungsverfahren nicht in Betracht kommen, da die als Anode verwendeten feinen Platindrähte zerstört wurden. F. Fischer und Massenez[398]) haben die Elektrolyse der Schwefelsäure zu

einem guten Darstellungsverfahren für Ozon ausgearbeitet, das besonders dann zu empfehlen ist, wenn ein konstanter und hoher Ozongehalt benötigt wird. Als Anoden wurden solche von Platin oder Platiniridium verwendet, bei denen die Rückseite des Metalls durch möglichst schnell fließende Kühlmittel gekühlt werden konnte. Dies wurde z. B. dadurch erreicht, daß ein Platinröhrchen mit Glas überzogen und durch Anritzen oder Anfeilen der Glasschicht horizontal verlaufende schmale Platinstreifen freigelegt wurden; durch das an den Enden mit zwei Glasröhren versehene Platinröhrchen wurde die Kühlflüssigkeit geschickt.

Hauser und Herzfeld[399]) erreichten die Kühlung dadurch, daß sie die Anode der Länge nach in die Wandung des Troges einschmolzen, sodaß sie zur Hälfte nach innen, zur Hälfte nach außen herausragte. Wurde nun der ganze Apparat in Eiswasser gesetzt, so blieb die Temperatur der Anode während der Elektrolyse hinreichend niedrig.

Die so erzielte Kühlung der Elektrode ist besonders wichtig, um den katalytischen Einfluß des Platins auf den Ozonzerfall möglichst gering zu machen, wozu sich außerdem noch eine Politur der Elektrode geeignet erwies; diese wurde dadurch erreicht, daß mit der Elektrode Schwefelsäure von der Dichte 1,3 und darüber elektrolysiert wurde.

Als bester Elektrolyt erwies sich Schwefelsäure ohne jeden Zusatz; frühere Angaben, daß ein solcher von Chromsäure die Ausbeute günstig beeinflussen sollte, fanden Fischer und Massenez bei höheren Ozonkonzentrationen nicht bestätigt. Die Konzentration der Säure muß um so geringer gewählt werden, je höher die verwendete Stromdichte ist. Für Stromdichten zwischen 80 und 90 Amp/cm^2 erwies sich Schwefelsäure von der Dichte 1,07 am geeignetsten. Die Elektroden (als Kathodenmaterial diente Blei) befanden sich in einer Art Doppel-H-Gefäß: HH, und zwar die Anode in der Mitte; Kathoden- und Anodenraum konnten durch Diaphragmen getrennt werden, damit die Lösung im Anodenraum an Ozon gesättigt blieb. Unter diesen Umständen ist es gelungen, bei einer Kühlung mit Wasser von 13^0 dauernd, ohne daß das Elektrodenmaterial angegriffen wurde, eine Ozonausbeute von 23 Proz. zu erzielen, die sich bei Innenkühlung bis auf —14^0 auf 28 Proz. erhöhen ließ. Die beste Energieausbeute betrug 7,18 g Ozon (von 21,4 Proz.) für 1 Kilowattstunde; der Spannungsverbrauch betrug dabei 7,8 Volt.

In späteren Arbeiten haben F. Fischer und Bendixsohn[400]) den Einfluß rotierender Elektroden auf die Ozonbildung untersucht, sowie weitere Anodenformen beschrieben.

An Stelle von Platin läßt sich als Anodenmaterial auch Blei oder Bleisuperoxyd verwenden, wie Kremann[401]) fand, doch nur bei geringen Stromdichten; bei den hohen Stromdichten, wie sie zu den Versuchen von F. Fischer benötigt wurden, tritt bald Zerstörung der Elektroden ein.

An Stelle von Schwefelsäure werden auch andere Elektrolyte verwendet, jedoch mit weniger gutem Erfolg; Gräfenberg[402]) erhielt durch Elektrolyse von 40proz. Flußsäure ein nur 5,2proz. Ozon unter Zerstörung sämtlicher Arten von Elektroden.

Durch Überlagerung von Wechselstrom bei der Elektrolyse der Schwefelsäure kann nach Archibald und v. Wartenberg[403]) die Ozonausbeute wesentlich erhöht werden. Nach Ruer[404]) und Bürgin[405]) wirkt der Wechselstrom als Depolarisator, der die Überspannung an der Elektrode herabsetzt. Bei reiner Gleichstromelektrolyse wird durch die Überspannung

der Sauerstoffdruck erhöht und damit der Zerfall der O_3-Molekel erleichtert; bei Überlagerung des Wechselstroms wird die Zerfallstendenz herabgesetzt. Reitlinger[406]) fand, daß die Ozonkonzentration und die Stromausbeute erst dann und genau dann zu steigen und die Überspannung abzunehmen beginnen, wenn der negative Spitzenwert der Wechselstromstärke größer wird, als die positive Gleichstromstärke, wenn also der Gesamtstrom zeitweise völlig umkehrt. Bei hohen Frequenzen, wie sie eine Poulsen-Lampe liefert, fällt die depolarisierende Wirkung zusehends.

Was den Mechanismus der Ozonbildung durch Elektrolyse der Schwefelsäure betrifft, so wurde zeitweilig angenommen, daß die Ozonbildung der anodische Primärvorgang sei und daß auch die Sauerstoffentwicklung unter normalen Bedingungen (nicht hohen Stromdichten) auf dem Umwege über das Ozon erfolge. Diese Annahme ist wohl sicher nicht richtig; den Potentialmessungen der Ozonelektrode zufolge (vgl. S. 87) ist keine Beziehung zwischen dem sogenannten zweiten Wasserzersetzungspunkt (1,67 Volt) und der Ozonbildung vorhanden. Wahrscheinlich kommt die Ozonbildung an der Anode durch eine Nebenreaktion zustande, indem bei der Entladung des OH'-Ions gebildete instabile Oxyde zerfallen; auch kann die Ozonbildung durch Zerfall der bei hohen Stromdichten gebildeten Überschwefelsäure ($2\,HSO_4' \rightarrow H_2S_2O_8$) erklärt werden.

4. Bildung durch ultraviolette und durch α-Strahlen. Wie zuerst Lenard[407]) nachwies, haben Kathodenstrahlen und ultraviolettes Licht die Fähigkeit, Sauerstoff zu ozonisieren. Es handelt sich hier um eine Lichtreaktion, bei der das Licht Arbeit leistet und die umkehrbar ist; denn denken wir uns die Lichtquelle entfernt, so wird die durch Strahlung bewirkte Verschiebung des Gleichgewichts $2\,O_3 \rightleftarrows 3\,O_2$ wieder rückgängig gemacht und Sauerstoff zurückgebildet.

Diese Art der Ozonerzeugung, die übrigens für präparative Zwecke keine Bedeutung hat, ist später von F. Fischer und Braehmer[408]) untersucht worden; wurde ein Sauerstoffstrom den Strahlen einer Quarz-Quecksilberlampe ausgesetzt, so entstanden bei Kühlung des Gases reichliche Mengen (einige Zehntelprozente) Ozon.

Die gleichen Beobachtungen machten Johnson und Mc Intosh[409]) beim Belichten von Sauerstoff mit einer Quecksilberbogenlampe; auch beim Bestrahlen von Kohlendioxyd wurden geringe Mengen Ozon beobachtet. Van Aubel[410]) wies das Ozon nach Absorption mit Olivenöl durch Einwirkung dieses Öles auf Jodkalium nach.

Nach Chapman, Chadwick und Ramsbottom[411]) werden bei der Bestrahlung aus trockenem Sauerstoff im stationären Zustand höchstens 3,5 Proz. Ozon gebildet. Wurde dagegen Kohlenoxydknallgas derselben ultravioletten Strahlung ausgesetzt, so entstanden 19 Proz. Ozon und nur etwa 10 Proz. Kohlendioxyd; durch Kohlenoxyd wird demnach die katalytische Wirkung auf den Ozonzerfall (s. unten) geschwächt; feuchtes CO-Knallgas liefert wesentlich geringere Mengen von Ozon, Wasser beschleunigt somit die Ozonzersetzung.

Die Ozonbildung durch ultraviolette Bestrahlung von Sauerstoff ist ein ziemlich verwickelter Vorgang; denn wie die Versuche von Warburg und Regener[412]) erwiesen haben, können ultraviolette Strahlen nicht allein ozonisierend, sondern auch desozonisierend wirken. Die photochemische

Bildung des Ozons ist somit (ganz wie die Bildung durch elektrische Entladungen) die Resultante zweier Wirkungen, einer ozonzersetzenden und ozonbildenden, und diese Tatsache ist eine starke Stütze für Warburgs Ansicht, daß auch die Ozonerzeugung auf elektrischem Wege im wesentlichen ein photochemischer Vorgang ist. Die mit Hilfe des Differentialozonometers ausgeführten Versuche zeigten, daß die desozonisierenden Strahlen zwischen den Wellenlängen 185 und 300 mμ liegen; Ozon hat bekanntlich bei 257 mμ einen starken Absorptionsstreifen. Die ozonisierenden Strahlen müssen unterhalb 220 mμ liegen, Sauerstoff zeigt erst unterhalb dieser Wellenlänge Absorption. Danach muß sich zwischen der Ozonisierung des Sauerstoffs und der Ozonzerlegung durch kurzwellige Strahlen ein Gleichgewicht einstellen, das auch von beiden Seiten her erreicht wurde und dessen Wert stark von den vom Quarz der Lampe durchgelassenen Wellenlängen abhängt. So fand Pring[359]) in Luft 0,15 Proz., in Sauerstoff 0,2 Proz., Regener[412]) etwa 3 Proz.

Die Bildungsgeschwindigkeit des Ozons durch ultraviolette Strahlung hat nach Eucken[412a]) einen deulichen negativen Temperaturkoeffizienten, wie übrigens auch diejenige durch dunkle Entladung. Diese Erscheinung läßt sich dahin deuten, daß wegen der größeren Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen in Molekeln großer Rotationsquantenzahl die mittlere Lebensdauer der primär angeregten Sauerstoffmolekeln mit steigender Temperatur fällt, sodaß bei höheren Temperaturen mehr O_2-Molekeln unter Fluoreszenzstrahlung desaktiviert werden, ehe sie mit einer zweiten O_2-Molekel zusammenstoßen. Die unter dieser Annahme berechneten Lebensdauern bewegen sich in der auch sonst photochemisch bekannten Größenordnung von 10^{-9} sec.

Nach Pring u. a. soll der Ozongehalt der Atmosphäre in höheren Schichten der ultravioletten Sonnenstrahlung entstammen (vgl. S. 25).

Warburg[413]) prüfte die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes der Gleichheit der Zahl der absorbierten Quanten $h \cdot \nu$ und der primär umgesetzten Molekeln bei der Ultraviolett-Ozonisierung. Da Sauerstoff im langwelligen Ultraviolett dem Beerschen Gesetze nicht folgt, sondern unter erhöhtem Druck stärkere Absorption zeigt, wurde in Druckzellen gearbeitet. Es zeigte sich das Einsteinsche Gesetz bei etwa 125 Atm. gut erfüllt, dagegen bei höheren Drucken (300 Atm.) unterschritten. Die Erklärung wird dahin gegeben, daß bei höherem Druck die Absorption nach längeren Wellen wandert. Mit steigendem λ fällt aber ν und damit $h \cdot \nu$. Das Quantum kann nun kleiner werden als die Dissoziationsarbeit einer Sauerstoffmolekel.

Winther[412b]) findet, daß Ozon auch durch von Glas durchgelassenes, also langwelliges Ultraviolett gebildet werden kann, wenn Zinkoxyd als Sensibilisator zugegen ist. Er stellt sich vor, daß das angeregte Zinkoxyd durch eine Art antistokes'scher Fluoreszenz eine kurzwelligere Sekundärstrahlung liefert, deren Quant Ozon zu bilden vermag.

Nach den Beobachtungen von P. und M. Curie[414]) verwandeln die von Radiumsalzen ausgehenden α-Strahlen Sauerstoff in Ozon. Die unter dem Einfluß der α-Strahlen von Radiumemanation gebildeten Ozonmengen sind von Lind[415]) gemessen worden. Das Verhältnis zwischen der Zahl der gebildeten Ozonmolekeln und der Zahl der Ionen, die durch die α-Strahlen erzeugt wurden, schwankte innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Lind stellt sich die Ozonbildung so vor, daß ein Sauerstoffion (geladenes Sauerstoffatom) mit einer neutralen O_2-Molekel reagiert. Vgl. hierzu die Untersuchung von Krüger und Moeller[390]) (S. 77).

5. Ozonbildung aus sauerstoffhaltigen Verbindungen. Meist nur geringe Ozonmengen bilden sich bei der Zersetzung vieler sauerstoffhaltiger Verbindungen entweder für sich oder mit Schwefelsäure. Älteren Beobachtungen Schönbeins u. a. zufolge enthält der aus Peroxyden, wie Barium-, Natrium-, Silber-, Wasserstoffperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure entwickelte Sauerstoff nachweisbare Mengen Ozon; Temperaturerniedrigung begünstigt dessen Bildung (Arnold und Mentzel[416])).

Die Zersetzung der Persäuren verläuft in der Regel unter Bildung geringer Ozonmengen, so entwickelt nach v. Baeyer und Villiger[417]) Kaliumpersulfat mit konzentrierter Schwefelsäure ozonhaltigen Sauerstoff; das gleiche gilt für die Percarbonate[416]).

Eine analoge Zersetzung sollen Überjodsäure und deren Salze unter verschiedenen Umständen erleiden[419]), [420]), [421]).

Auch der aus Manganaten, Permanganaten, Bichromaten und konzentrierter Schwefelsäure entwickelte Sauerstoff ist ozonhaltig.

Verhältnismäßig große Ozonmengen entstehen nach Malaquin[422]) aus Ammoniumpersulfat und Salpetersäure nach einer in ihren Einzelheiten noch nicht genau untersuchten Reaktion; das entstehende Gasgemisch enthält außer Sauerstoff etwa 3 bis 5 Volproz. Ozon und 4 Proz. Stickstoff.

Bei der von Moissan[423]) studierten Reaktion des Fluors auf Wasser bei 0^0 wurde unter gewissen Bedingungen ein 10- bis 12- und höher-prozentiges Ozon erhalten.

Viel umstritten ist die Bildung von Ozon aus Kaliumchlorat[424]), [425]), [396]).

6. Ozonbildung durch Autoxydation des Phosphors. Wie Schönbein zuerst fand, entsteht bei der langsamen Oxydation des Phosphors in Luft bei Gegenwart von Wasser Ozon. Für diesen Vorgang besteht anscheinend ein Temperaturoptimum; nach älteren Beobachtungen sollen unterhalb 12^0 kaum nachweisbare Spuren Ozon gebildet werden, zwischen 16^0 und 20^0 soll die Ozonisierung am schnellsten erfolgen, bei höherer tritt Ozonzerfall ein. Nach Leeds[421]) liegt das Optimum bei $+24^0$; er baute einen Ozonisator nach diesem Prinzip und zeigte, daß die Konzentration von 0,5 Proz. nicht überschritten werden kann. Ammoniak soll schon in sehr geringen Konzentrationen die Ozonbildung verhindern. Dies steht wahrscheinlich mit der Leuchterscheinung bei der Phosphoroxydation in genetischem Zusammenhang, was aus folgender, schon von Schönbein gemachten Beobachtung hervorgeht: eine große Zahl oxydierbarer Gase und Dämpfe wie Äthylen, Schwefeldioxyd, Stickstofftrioxyd, Alkohol, Äther, gewisse ätherische Öle verringern oder verhindern die Ozonbildung, zugleich vermögen jene Stoffe auch die Leuchterscheinung bei der Phosphoroxydation mehr oder weniger zu schwächen*). Außer Ozon entsteht nach Leeds[421]), Schöne[426]) u. a. auch Hydroperoxyd, doch scheint dieser Befund einer Nachprüfung zu bedürfen.

Eine Aufklärung der verwickelten Vorgänge brachte zu einem gewissen Grade die Untersuchung von Weiser und Garrison[427]). Sie zeigten durch Zwischenschalten einer Quarzplatte, daß Ozon auch ohne Berührung mit dem Phosphor durch das in der Luminiszenzstrahlung enthaltene ultraviolette Licht gebildet wird, und ferner, daß auch bei der Oxydation von P_2O_3 zu P_2O_5 Ozon entsteht. S. ferner die Arbeiten von Harms[418]), Schenck[418a]) u. a.

*) Vgl. dieses Handbuch Bd. III, 3, S. 376.

Nach Bloch[428]) sollen auch bei der bei 200° eintretenden Phosphoreszenz des Schwefels in Luft merkliche Mengen von Ozon gebildet werden.

7. Die theoretisch einfachste Entstehung von Ozon, nämlich seine thermische Bildung aus Sauerstoff wird später (S. 84) besprochen werden.

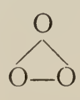
Chemisch reines Ozon ist nur auf dem Wege über das flüssige Ozon-Sauerstoffgemisch darstellbar. Nachdem zuerst Goldstein[429]) durch Entladungen in mit flüssiger Luft gekühlten Geißlerröhren ein Ozon hoher, aber unbekannter Konzentration hergestellt hatte, wurden zahlreiche Arbeiten an konzentrierten Ozongemischen ausgeführt. Ganz reines Ozon stellten Riesenfeld und Schwab[368]) dar als ein schon bei Atmosphärendruck deutlich, bei 2 bis 5 Atm. intensiv blaues Gas, das sehr explosiv ist.

Eigenschaften. Schwach ozonisierter Sauerstoff ist ein farbloses Gas von typischem, an Chlor und Stickoxyde erinnernden Geruch, durch den es noch in äußerst geringer Menge nachweisbar ist. Nach Jahn[429]) war bei einem Ozonpartialdruck von 10^{-4} Atm. der Geruch noch sehr deutlich wahrnehmbar; die Grenze der Wahrnehmbarkeit nimmt er bei 10^{-5} bis 10^{-6} Atm. an, was einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-6}$ g O_3 im Liter entspricht; vgl. hierzu auch Jannasch und Gottschalk[430]).

Nach Hautefeuille und Chappuis[431]) besitzt stärker ozonisierter Sauerstoff in komprimiertem Zustande oder bei genügend großen Schichtdicken (etwa 1 m bei 10 Proz. O_3) dunkelblaue Farbe.

Die Dichte des Ozons, die zur Entscheidung über seine Molekulargröße besonders wichtig war, haben nach verschiedenen Verfahren Soret[356]), Otto[432]), Ladenburg[369]) u. a. bestimmt. Der letzte verfuhr dabei u. a. so, daß er die Gewichte gleicher Volumina von reinem und ozonisiertem Sauerstoff und das Volumen des Ozons (durch Absorption mittels Terpentinöls) ermittelte. Ladenburg[369]) machte darauf aufmerksam, daß die Bestimmungen von Soret und Otto insofern nicht einwandfrei waren, als diese in ihren Ableitungen den gesuchten Wert der Molekulargröße O_3 bereits mehr oder weniger versteckt vorwegnahmen. Er verfiel aber selbst in denselben logischen Fehler (Staedel[433]), Gröger[434]), Brunck[435])). Wenn auch durch einen solchen Gedankengang ein wahrscheinlicher Annäherungswert geschaffen werden konnte, so war die erreichte Gewißheit doch nicht groß genug, um nicht die Ansicht vom Vorhandensein einer schwereren Molekel O_4 (s. w. u.) aufkommen zu lassen. Einen sicheren Gegenbeweis haben Riesenfeld und Schwab[368]) geliefert, indem sie durch Verflüssigung und Fraktionierung (s. w. u.) reines Ozon darstellten und an den letzten Fraktionen, die das O_4 hätten enthalten müssen, direkte Dampfdichtebestimmungen nach Dumas ausführten. Karrer und Wulf[436]) haben kurz danach und unabhängig auf gleiche Weise dieselben Ergebnisse erhalten.

Aus den Dichtebestimmungen ergibt sich die Molekulargröße des Ozons mit großer Annäherung zu 48, wonach die Ozonmolekel 3 Atome Sauerstoff enthält. Wie diese aneinander gebunden sind, läßt sich, wie manchmal bei einfachen Atomgruppen (NO, N_2O usw.), nicht mit Sicherheit angeben. Außer der Formel mit gleichartiger einfacher Bindung der drei Sauerstoffatome:



sind noch andere Konstitutionsbilder, z. B.

$$\overset{O}{\triangle}\ O{\equiv}O,\quad \overset{O}{\triangle}\ O{=}O \quad \text{und} \quad O{=}O{=}O$$

vorgeschlagen, die dem chemischen Verhalten des Stoffs (z. B. den Additionsreaktionen des Ozons) besser gerecht werden; vgl. hierzu u. a. Brühl[437]). Fonrobert*) und Riesenfeld und Egidius[438]) halten die letzte kettenartige Formel für die aus chemischen Gründen wahrscheinlichste. Zu ihren Gunsten spricht auch die Berechnung des Siedevolumens aus der Summe der Atomvolumina nach Kopp, die nur bei Annahme eines mittelständigen und zweier endständigen Atome zu Übereinstimmung mit dem Experiment führt, wie Schwab[439]) zeigte; bei Anwendung seiner quantentheoretisch revidierten Additivitätsregel des kritischen Volumens[440]) findet er noch bessere Übereinstimmung.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und konstantem Volumen von Ozon-Sauerstoffgemischen haben Richarz und Jacobs[441]) ermittelt. Wird für reinen Sauerstoff $C_p/C_v = 1{,}396$ gesetzt, so ergibt sich durch Extrapolation für Ozon: $C_p/C_v = 1{,}29$ in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert für 3-atomige Molekeln.

Flüssiges Ozon. Wird ozonisierter Sauerstoff im Cailletetapparat bei einer Temperatur von unter -100^0 einem Druck von etwa 125 Atm. ausgesetzt, so verdichtet er sich in Form blauer Tropfen (Hautefeuille und Chappuis[431])). Nach Olszewski[442]), Ladenburg[369]) u. a. ist Ozon-Sauerstoffgemisch bei der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs eine dunkelblaue, fast schwarze, nur in sehr dünnen Schichten lichtdurchlässige Flüssigkeit. Einmal verflüssigt, hält sie sich auch unter Atmosphärendruck ziemlich lange und verdampft nur langsam.

Ladenburg[369]) verflüssigte ozonisierten Sauerstoff durch Abkühlung mit flüssiger Luft; durch geeignete fraktionierte Destillation ist er bis zu einem etwa 85 Proz. Ozon enthaltenden Gemisch gekommen.

Nachgewiesenermaßen reines flüssiges Ozon stellten erstmalig Riesenfeld und Schwab[368]) dar. Sie fanden hierbei die auffallende, bei keinem andern Allotropiefalle auftretende Tatsache, daß flüssiger Sauerstoff und flüssiges Ozon nicht in allen Verhältnissen miteinander mischbar sind. Bei -183^0 ist Ozon mit 30 Proz. Sauerstoff gesättigt; ist mehr Sauerstoff anwesend, so bilden sich zwei flüssige Phasen. Erst oberhalb -158^0 tritt völlige gegenseitige Löslichkeit ein.

Die Dichte des flüssigen Ozons wurde bei -183^0 zu 1,71 gefunden (Wasser = 1). Beim Siedepunkt beträgt sie 1,46, der Ausdehnungskoeffizient beim Siedepunkt 0,0025.

Der Siedepunkt, den Olszewski[442]) zu etwa -106^0, Troost[443]) zu -119^0, Ladenburg zu -125^0 angegeben hatten, liegt nach Riesenfeld und Schwab bei $-112{,}3^0$, während sich aus der Dampfdruckkurve mit geringer Abweichung $-110{,}7^0$ ergibt. Die kritische Temperatur beträgt -5^0, Ozon gehorcht also der Guldbergschen Regel, wonach $T_{Sdp.} = 0{,}6$ bis $0{,}7 \cdot T_{krit.}$ ist. Die kritische Dichte ist 0,54 (Wasser = 1), der kritische Druck berechnet sich zu 67 Atm.

---

*) Fonrobert, l. c. S. 19.

Die Darstellbarkeit reinen Ozons ermöglichte die Messung der Dampfspannung flüssigen Ozons durch Riesenfeld und Beja[443a]). Sie fanden:

abs. Temp.	80°	90°	100°	120°	150°	162,5°	180°
p (mm Hg)	0,034	0,359	2,279	32,98	383,8	760	1560

Als Verdampfungswärme ergibt sich daraus

$$\lambda = 3500 + 3{,}499\,T - 0{,}05817\,T^2.$$

Die Nernstsche Dampfdruckformel lautet dann für Ozon (p in mm Hg):

$$\log p = \frac{-765{,}7}{T} + 1{,}75 \log T - 0{,}01268\,T + 5{,}783,$$

und die konventionelle chemische Konstante (p in Atmosphären) wird

$$C = 2{,}9$$

gegen 2,8 bei Sauerstoff.

Nach Beja[443b]) liegt die elektrische Leitfähigkeit einer flüssigen 70proz. Lösung von Ozon in Sauerstoff unterhalb 10^{-6} rez. Ohm/cm³.

Flüssiges Ozon ist noch bei den tiefsten Temperaturen, nach Ladenburg in der Nähe des Siedepunkts in erhöhtem Maße(?) explosiv und kann durch Schlag, plötzliche Erwärmung usw. gezündet werden. Es geht dann in Sauerstoff über.

Festes Ozon. Durch Kühlung mit flüssigem Wasserstoff haben Riesenfeld und Schwab[368]) Ozon in festem Aggregatzustand als dunkelviolette Kristallmasse unbekannter Struktur erhalten. Der Schmelzpunkt liegt abnorm tief, nämlich bei —249,6°. Auch festes Ozon ist äußerst explosiv.

Thermochemie, thermische Bildung und Energetik des Ozons.

Ozon ist eine endotherme Verbindung, die sich aus Sauerstoff unter einer Wärmeabsorption von etwa 34000 cal für 1 Mol O_3 bildet. Die Angaben über diese Wärmetönung weichen ziemlich stark voneinander ab; sie wurde teils mittelbar bestimmt, durch Oxydation von arseniger Säure, teils unmittelbar, indem man Ozon sich katalytisch zersetzen ließ. Wenn man von der ersten Messung Berthelots absieht, die einen wesentlich kleineren Wert lieferte, so fanden:

Mulder und v. d. Meulen[444]) (indirekt) . . 33700 cal
v. d. Meulen (indirekt) . . . . 32800 „
v. d. Meulen (direkt)[445]) . . . . 36500 „

Später ist die Wärmetönung des Ozonzerfalls sehr sorgfältig von Jahn[429]) und Kailan und Jahn[446]) gemessen; als Katalysatoren dienten Natronkalk und erhitztes Platin; im Mittel ergaben sich **34000 cal** für 1 Mol O_3 bei konstantem Volumen. Aus diesem Wert und den Messungen von Fischer und Braehmer[408]) über thermische Ozonbildung (s. S. 85) berechnen Lewis und Randall[447]) die freie Energie des Vorgangs $^3/_2 O_2 \rightarrow O_3$ zu —21000 cal bei 2300° abs. und —32400 cal bei Zimmertemperatur. Mit der Unsicherheit der experimentellen Grundlage wird diese Zahl in erhöhtem Maße unsicher; eine Berechnung aus dem Ozonpotential s. S. 88.

Das Gleichgewicht zwischen Ozon und Sauerstoff

$$3 O_2 \rightleftarrows 2 O_3,$$

das bei gewöhnlicher Temperatur so gut wie vollständig auf der O_2-Seite liegt, muß somit bei hoher Temperatur zugunsten der Ozonbildung verschoben werden. Der einwandfreie Nachweis der Ozonbildung aus Sauerstoff oder Luft bei hoher Temperatur auf dem thermischen Wege ist erst F. Fischer und seinen Mitarbeitern gelungen, nachdem frühere Beobachter, wie aus der kritischen Wertung der älteren Versuche durch Clement[448]) hervorgeht, durch die Bildung von Stickoxyden getäuscht worden waren.

Zum Nachweis des Ozons ist momentane Abkühlung des Gasgemisches erforderlich, damit das gebildete Ozon nicht Zeit hat, sich zu zersetzen Nach F. Fischer und Braehmer[408]) kann man so verfahren, daß man die Erhitzung inmitten flüssigen Sauerstoffs oder flüssiger Luft vornimmt; das entstehende Ozon hat dann Gelegenheit, sich in den verflüssigten Gasen zu lösen. So wurde Ozon nachgewiesen bei der in flüssiger Luft brennenden Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, Acetylen- und Schwefelwasserstoff-Flamme, ferner bei der Verbrennung von Schwefel und Kohle unter gleichen Bedingungen, sowie bei Verbrennungserscheinungen in reinem flüssigen Sauerstoff. Die Ozonbildung läßt sich auch an (in flüssigem Sauerstoff oder Luft) glühenden Platin- und Nernststiften sowie am Lichtbogen nachweisen.

Beim Lichtbogen sowie bei den genannten Verbrennungserscheinungen in flüssiger Luft entsteht unter gewissen Bedingungen außer Ozon noch Stickoxyd; es handelt sich jedoch hier lediglich um eine Begleiterscheinung, die Ozonbildung ist nicht etwa an die intermediäre Bildung der Stickoxyde gebunden, denn auch in reinem flüssigen Sauerstoff gelang es, mit Hilfe eines glühenden Nernststiftes eine nahezu 4 proz. Ozonlösung darzustellen (F. Fischer und Marx[449])). Die Verbrennung des Wasserstoffs in flüssigem Sauerstoff liefert nur Ozon, jedoch kein Hydroperoxyd.

Bei den Verbrennungserscheinungen sowie den Versuchen mit dem Nernststift liegt indessen wahrscheinlich nicht rein thermische Bildung von Ozon vor. Dafür spricht die Tatsache, daß in allen Versuchen die erhaltenen Ozonkonzentrationen diejenigen weit übersteigen, die Riesenfeld und Beja[459a]) von der Ozonseite her erreichten und auch nach dem Nernstschen Wärmesatz berechneten. Bose[450]), Coehn[451]), Moeller*) wiesen bereits auf eine mögliche Wirkung emittierter Elektronen hin. Diese Ansicht vertritt auch Manchot in Gemeinschaft mit Bauer[451a]), die in Knallgasflammen sogar mehrere Prozente Ozon gefunden haben wollen. v. Wartenberg[451b]) dagegen möchte die Ozonbildung eher auf dem Wege über freie Sauerstoffatome aus Hydroperoxyd erfolgen lassen. Auch Riesenfeld[451c]) fand in sehr kleinen Knallgasflammen „Über-Gleichgewichtskonzentrationen" an Ozon. Er erörtert die Deutung dieses Befundes sowohl durch Sauerstoffatome (Hydroperoxyd scheidet nach seinen Versuchen aus) als auch durch Ionenstoß. In jedem Falle muß die zur Gleichgewichtsüberschreitung notwendige Energie aus einer anderen Quelle als der Temperatur des Systems stammen, da freie Energie zugeführt werden muß. Eine Überschlagsrechnung lehrt, daß die Strömungsenergie der Gase hierzu ausreicht, wobei freilich der Übergangsmechanismus offen bleibt. Ähnliche Versuche stellten K. A. Hofmann und Kronenberg[451d]) an.

---

*) Moeller, l. c.

Die Tatsache, daß unter gewissen Umständen Ozon, unter anderen Stickoxyd durch Erhitzen von Luft gebildet wird, hängt mit der verschiedenen Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit dieser Stoffe zusammen. Nach den Versuchen von Warburg[452]), Clement[448]) und Jahn[429]) sind bei Ozon die Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeit sehr viel größer als bei Stickoxyd. Relativ lange Erhitzungsdauer der Luft liefert das langsam entstehende und langsam zerfallende Stickoxyd, während das schnell entstehende und schnell zerfallende Ozon während einer langen Abkühlungsdauer zerfällt. Kurze Erhitzungs- und kurze Abkühlungsdauer hat die Entstehung von Ozon zur Folge, da dieses während der kurzen Abkühlungszeit erhalten bleibt und das langsam entstehende Stickoxyd nicht gebildet wird. Lange Erhitzungs- und kurze Abkühlungsdauer liefert schließlich Gemische von Stickoxyd und Ozon.

Wie nun F. Fischer in Gemeinschaft mit Marx[449]) fand, läßt sich auch ohne Zuhilfenahme der plötzlichen Abkühlung durch verflüssigte Gase bei Verbrennungs- und Erhitzungsvorgängen in Luft oder Sauerstoff das gebildete Ozon nachweisen, falls man die Strömungsgeschwindigkeit der Gase passend wählt. Läßt man Luft gegen einen glühenden Nernststift streichen, so bilden sich bei niederen Strömungsgeschwindigkeiten Stickoxyde, bei höheren Ozon. Der Übergangspunkt, oberhalb dessen vorwiegend Ozon entsteht, liegt für trockene Luft bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von etwa 5 m/sec, für feuchte Luft etwas höher, bei 7 m/sec; oberhalb 30 m/sec ist weder bei trockner noch bei feuchter Luft Stickoxyd nachweisbar, unter diesen Bedingungen entsteht nur Ozon. Verwendet man feuchte Luft zum Anblasen des Nernststiftes, so ist auch die Möglichkeit zur Erzeugung von Hydroperoxyd gegeben. Man ist nun in der Lage, durch passende Wahl der Erhitzungs- und Abkühlungsdauer von den drei endothermen Verbindungen: Ozon, Stickoxyd und Hydroperoxyd entweder jede für sich allein oder aber Mischungen je zweier Stoffe auf rein thermischem Wege zu erzielen. So entsteht z. B. eine Mischung von Ozon und Hydroperoxyd beim Anblasen wasserhaltigen Sauerstoffs mit einer Ausströmungsgeschwindigkeit von mindestens 7 m/sec. Nach den gleichen Autoren wächst mit zunehmender Temperatur des Stiftes die Ozonausbeute (bzw. mit feuchter Luft die Hydroperoxyd-Ausbeute). Als höchste Ozonkonzentration wurde beim Anblasen von Stiften (etwa 2000^0) mit Luft erhalten 0,03 Gew.-Proz., bezogen auf Luft, und 0,13 Proz. bezogen auf das Gewicht des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs. Diese hohen Konzentrationen wurden durch Verwendung eines Doppelspaltes erzielt und mit einem Ausströmungsdruck von 10 mm. Wird an Stelle von Luft 96 proz. Sauerstoff verwendet, so wird das Maximum der Ozonausbeute schon bei geringeren Ausströmungsgeschwindigkeiten erreicht.

Daß sich auch in der Bunsenflamme Ozon bildet, zeigte wohl zuerst Loew[453]), der sogar einen Flammenozonisator konstruierte; Manchot[454]) erbrachte den einwandfreien Nachweis des in der Flamme selbst entstehenden Ozons mittels der Schwärzung von Silberblech.

Das **elektromotorische Verhalten** des Ozons ist von Gräfenberg[402]), Brand[455]), sowie besonders eingehend von Luther und Inglis[456]) und von St. Jahn[429]) untersucht. Schon Schönbein[457]) stellte fest, daß eine in ozonisierten Sauerstoff gehaltene Platin- oder Goldplatte sich stark elektropositiv gegen eine gewöhnliche Platin- oder Goldplatte erwies:

$$+ Pt \mid O_3 + O_2, \text{ Flüssigkeit, } O_2 \mid Pt -$$

Die Oxydationen mit Ozon können in sehr verschiedener Weise erfolgen, und es ist denkbar, daß sich bei Oxydationsreaktionen entweder 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome beteiligen können. Dementsprechend würden z. B. folgende Elektrodenvorgänge möglich sein:

1. $O_3 + 2\ominus \rightleftarrows O_2 + O''$; $O_3 + 2H^{\cdot} + 2\ominus \rightleftarrows O_2 + H_2O$,
2. $O_3 + 4\ominus \rightleftarrows {}^1/_2 O_2 + 2O''$; $O_3 + 4H^{\cdot} + 4\ominus \rightleftarrows {}^1/_2 O_2 + 2H_2O$,
3. $O_3 + 6\ominus \rightleftarrows 3O''$; $O_3 + 6H^{\cdot} + 6\ominus \rightleftarrows 3H_2O$.

Je nachdem die O_3-Elektrode auf die verschiedenen Vorgänge anspricht, von denen allerdings der erste a priori am wahrscheinlichsten ist, wird das Potential der Elektrode in verschiedener und aus der Formulierung leicht ersichtlicher Weise durch die O_3- und $H^{\cdot}$-Konzentration beeinflußt.

Die Ozonpotentiale wurden an unangreifbaren Elektroden gemessen, die entweder von Ozon unter konstantem Partialdruck umspült wurden (Gräfenberg) oder in Lösungen von wechselnder Ozonkonzentration eintauchten (Luther und Inglis). Die letzten fanden an glatten Platinelektroden in 0,1 n. H_2SO_4 und 0,1 n. HNO_3 bei 1^0 gegen die Normalkalomelelektrode unter anderm folgende EK-Werte (ε_c):

ε_c Volt	Ozonkonzentration mmol/l
Ozon in 1 n. HNO_3	
+ 1,328	0,18
1,351	0,40
1,376	0,95
Ozon in 0,1 n. H_2SO_4	
1,273	0,11
1,301	0,37
1,308	0,54
1,328	1,18

Die Potentiale erwiesen sich als gut reproduzierbar; durch Vorbaden in einer angesäuerten Ferro-Ferrisalzlösung, was die Platinelektrode praktisch frei von Wasserstoff und Sauerstoff macht, wird die Einstellungsgeschwindigkeit der Elektrode wesentlich erhöht; diese Behandlung hat aber, wie später gefunden wurde (Jahn), auf den schließlichen Endwert des Potentials keinen Einfluß, denn man erhält mit glatten Platinelektroden ohne jede Vorbehandlung bei genügend langem Warten annähernd dieselben Werte.

Die Abhängigkeit des Potentials der Platin-Ozonelektrode von der $H^{\cdot}$- und Ozonkonzentration fanden Luther und Inglis, bezogen auf den Wasserstoffnullpunkt, bei $+ 1^0$ durch die Formel gegeben:

$$\varepsilon_h = + 1{,}86 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} \cdot C_{H^{\cdot}},$$

wobei C_{O_3} als mol/l in der Lösung ausgedrückt ist; für Ozon von Atmosphärendruck in 1 n. $H^{\cdot}$-Lösung würde sich daraus ε_0 zu + 1,77 Volt berechnen. Danach zeigte sich das Ozon nicht, wie man erwarten sollte, als elektromotorisch zweiwertig, sondern als einwertig, was mit dem chemischen Verhalten dieses Oxydationsmittels nicht leicht in Einklang zu bringen wäre. Noch merkwürdiger gestalten sich die Verhältnisse bei Iridium als unangreifbarer Elektrode; wie die Untersuchung von Luther und Stuer[159]) ergab,

ist der ε_0-Wert um etwa 0,2 Volt niedriger, dagegen zeigte sich die Konzentrationsfunktion der Zweiwertigkeit des Ozons entsprechend:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2F} \ln C_{O_3}.$$

Diese Anomalie des Ozonpotentials ist eingehend von St. Jahn[429]) behandelt worden. Diffusionserscheinungen können nicht die Ursache sein, denn wie schon Luther fand und wie Jahn bestätigen konnte, wird das Potential durch gleichzeitiges Rühren der Elektrodenflüssigkeit nicht beeinflußt. Auch die Ausbildung einer Adsorptionsschicht am Platin und der Zerfall einer labilen elektromotorisch wirksamen Substanz in der Adsorptionsschicht kann, wie Jahn wahrscheinlich gemacht hat, nicht als Erklärung des anomalen Verhaltens herangezogen werden; es bleibt deshalb nur die Annahme übrig, daß unter dem Einfluß des Ozons auf der Elektrode sich Oxyd bildet, das (wie bei der Sauerstoffelektrode) das Potential bestimmt, und daß die mit dem Elektrodenmaterial wechselnde Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit dieser Oxyde das Zurückbleiben der Potentialmessungen hinter dem wahren Wert des Ozonpotentials bedingen.

St. Jahn hat das Ozonpotential mit Hilfe eines sog. Potentialvermittlers[458]) gemessen und auf diese Weise einen wesentlich höhern Wert erhalten. Da Gemische von Kobalto- und Kobaltisulfat in verdünnter Schwefelsäure eine Platinelektrode bis über 1,7 Volt (gegen die H_2-Elektrode) aufladen[459b]), lag es nahe, durch Einwirkung von Ozon auf Kobaltosulfat oder auf Gemische von Kobalto- und Kobaltisulfat die dem betr. Ozonpartialdruck entsprechenden Gleichgewichtskonzentrationen der beiden Oxydationsstufen zunächst chemisch zu erzeugen und sodann das Potential elektrisch zu messen. Für Ozon vom Partialdruck $\pi = 0{,}01$ Atm. wurde bei 0^0 ein Konzentrationsverhältnis $Co^{III} : Co_{II} = 1{,}5$ gefunden, dem das Potential $\varepsilon_h = +1{,}794$ Volt entspricht; größere Werte von π lieferten entsprechend höhere Werte von $Co^{III} : Co^{II}$ und ε. Zugleich ergaben diese Messungen, daß das Ozon sich nahezu als zweiwertiges Oxydationsmittel betätigt. Aus obiger Zahl berechnet sich das Potential des Ozons von 1 Atmosphäre zu $+1{,}85$ Volt, ein Wert, der aber sicher noch zu niedrig ist. Nimmt man das Normalpotential ε_{h_0} und damit auch die E. K. der Ozon-Wasserstoff-Kette, in der sich insgesamt der Vorgang $O_3 + H_2 \rightarrow H_2O + O_2$ abspielt, zu $+$ **1,90** Volt an, so ergibt sich aus der Verknüpfung mit der E. K. der Knallgaskette (s. S. 54) 1,23 Volt:

$$\begin{array}{lll} 2O_3 + 2H_2 \rightarrow 2O_2 + 2H_2O & + 4F \times 1{,}90 & \\ O_2 + 2H_2 \rightarrow \quad\quad 2H_2O & + 4F \times 1{,}23 & \\ \hline 2O_3 \rightarrow 3O_2 & + 4F \times 0{,}67 & \text{Volt-Coulomb.} \end{array}$$

Die freie Energie des Ozonzerfalls $2O_3 \rightarrow 3O_2$ ist somit bei $0^0 = 4 \times 0{,}67 \times 23050 =$ etwa 62000 cal oder für 1 Mol O_3 etwa 31000 cal; die Wärmetönung (s. S. 84) beträgt etwa 34000 cal.

Mit Hilfe der Gibbs-Helmholtzschen Gleichung versuchte Jahn die Stabilität des Ozons in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln; für die Konstante des Ozongleichgewichts $K = [O_2]^{3/2}/[O_3]$ berechnet er

$$\log K = \frac{7500}{T} + 0{,}88 \log T - 5{,}6,.$$

eine Beziehung, die wegen der Ungenauigkeit des Ozonpotentials und der benutzten Werte für die spezifischen Wärmen noch mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet ist. Die Formel gestattet daher nur in erster Annäherung die Ozonpartialdrucke zu berechnen, die sich für das Gleichgewicht mit Sauerstoff ergeben, nämlich

für $T =$	1000^0	1400^0	1800^0	2200^0
$\pi =$	0,000029	0,0032	0,038	0,18 Atm.

Mit Hilfe der chemischen Konstante des Ozons (s. S. 84) und unter Berücksichtigung der zweifellos vorhandenen Sauerstoffdissoziation (mit einer Wärmetönung von höchstens 80000 cal) (vgl. jedoch Eucken[115a]) berechnen Riesenfeld und Beja[459a]) (s. a. [368])) nach dem Nernstschen Wärmesatz folgende Ozon-Gleichgewichtskonzentrationen bei konstantem Volumen:

(Ausgangsgas Sauerstoff von 273^0 abs. und 1 Atm.)

T	1000^0	1500^0	2000^0	2500^0	3000^0	3500^0	4000^0
Vol % O_3	$5,18 \cdot 10^{-10}$	$1,70 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^{-5}$	$3,12 \cdot 10^{-5}$	$5,93 \cdot 10^{-5}$	$8,34 \cdot 10^{-5}$

Infolge der angenommenen weitgehenden Dissoziation des Sauerstoffs liegen also diese Ozonkonzentrationen weit unter den von Jahn berechneten; auf konstanten Druck umgerechnet durchlaufen sie überdies bei 3500^0 ein flaches Maximum mit einem Ozonpartialdruck von $1,3 \cdot 10^{-7}$ Atm. Durch Bestimmung der Ozongehalte des Restgases von Explosionen konzentrierter Ozon-Sauerstoffgemische mittels einer für diese geringen Mengen modifizierten Kaliumjodidmethode wurde nachgewiesen, daß die berechneten Konzentrationen wenigstens der Größenordnung nach richtig sind. Daraus folgt, daß alle bisher beobachteten thermischen Ozongehalte nicht den Gleichgewichtskonzentrationen entsprechen und besonderer Erklärung bedürfen, sowie, daß die Potentialmessungen nicht das reversible Ozonpotential ergeben haben, das sich vielmehr hiernach zu $\varepsilon^{oh} = + 2,09$ Volt berechnen würde.

Ozonzerfall. Ozon wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Sauerstoff um; die Zersetzung wird durch viele Stoffe, Platinschwarz, die Hyperoxyde des Mangans, Bleis, Nickels, Kobalts und Kupferoxyd katalytisch beschleunigt. In gleicher Weise wirkt Natronkalk; wird ozonisierter Sauerstoff durch ein Rohr mit Natronkalk von passender Länge geleitet, so verläßt er es ozonfrei (Luther und Inglis[456]). Auch wässrige Lösungen von Calcium- und Bariumhydroxyd wirken zersetzend.

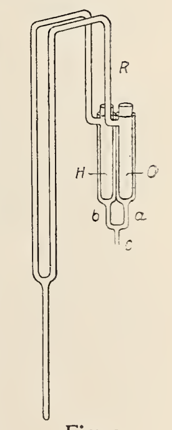


Fig. 2. Differential-Ozonometer.

Der Verlauf der sogenannten spontanen Desozonisierung ist zuerst eingehend von Warburg[452]) studiert worden, und zwar mit Hilfe des Babo-Warburgschen Differentialozonometers, einer Vorrichtung, die für derartige Messungen vorbildlich geworden ist und daher kurz beschrieben werden möge (vgl. Fig. 2). Zwei gleiche Ozonisatoren O und H sind durch ein U-förmiges, kapillares Meßrohr verbunden, in dem ein Schwefelsäurefaden die beiden Gefäße O und H trennt. Die Ozonisatoren bestehen aus dünnen Probiergläsern R, die in etwas weitere Gefäße so eingeschmolzen sind, daß ein ringförmiger, etwa 1 mm breiter Zwischenraum entsteht. Mit Hilfe der Ansatzröhren a, b, c wird der Apparat unter gewissen Vorsichtsmaßnahmen mit trockenem Sauerstoff gefüllt und verschlossen. Wird der Sauerstoff in O

ozonisiert, so steigt im Meßrohr der Schwefelsäurefaden nach der O zugewendeten Seite entsprechend der mit dem Vorgange verbundenen Volumenverringerung um einen bestimmten Betrag. Zur Ausführung der Messung werden O und H in einen Thermostaten gesetzt und die zeitliche Verschiebung des Schwefelsäurefadens verfolgt. Das Verhältnis der Ozonkonzentration zur Sauerstoffkonzentration ist der Strecke proportional, um die nach der Ozonisierung die Schwefelsäure im Meßrohr gestiegen ist; der Proportionalitätsfaktor ist von den Konstanten des Apparates und dem Druck des Gases vor der Ozonisierung abhängig.

Der Ozonzerfall erwies sich als bimolekulare Reaktion, für die die Gleichung gilt:

$$-\frac{dn_1}{dt} = \beta \cdot n_1^2$$

(n_1 Zahl der Ozonmolekeln im cm^3). Der Zerfall erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur äußerst langsam; in 6- bis 8-proz. Ozon zerfällt in den ersten 100 Stunden etwa 0,5 Proz., in den weiteren etwa 0,025 Proz. Die Geschwindigkeit erwies sich bei niederen Temperaturen abhängig von zufälligen äußeren Umständen, während sich oberhalb 100° die Reaktionsordnung gut bestimmen ließ. Eine Temperaturerhöhung um 10° erhöht die Geschwindigkeit auf das 2,5fache.

Für die Zerfallskonstante β wurden folgende Werte gefunden:

t^0:	17°	100°	127°
β:	204×10^{-8}	157×10^{-4}	177×10^{-3}

Aus 1 l Gemisch, das anfangs 1 g Ozon enthielt, verschwinden bei

17°	100°	127°
0,000002	0,0157	0,177 g Ozon in 1 Minute.

Entgegen den Angaben von Shenstone[460]) ist feuchtes Ozon nicht etwa stabiler als trockenes.

Das reine gasförmige Ozon, das Riesenfeld und Schwab[368]) bei Zimmertemperatur beobachteten, zeigte übrigens, wenn jede Spur eines Katalysators ausgeschlossen blieb, eine nach früheren Annahmen über konzentriertes Ozon überraschende Stabilität. Der Zerfall schien sogar viel langsamer zu erfolgen, als Warburgs Gleichungen entspricht.

Der bimolekulare Verlauf der Desozonisierung wurde ferner von Clement[448]) mit Hilfe eines dynamischen Verfahrens nachgewiesen, indem ozonisierter Sauerstoff von konstantem Ozongehalt mit gleichmäßiger Geschwindigkeit durch ein Gefäß von konstanter Temperatur und bekanntem Inhalt geleitet wurde. Der Unterschied im Ozongehalt des ein- und austretenden Gases entspricht der Abnahme der Ozonkonzentration während der Zeit, in der sich das Gas im Desozonisator aufhält. Die Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Temperatur läßt sich durch die Gleichung: $\ln k = -\frac{A}{T} + B$ darstellen. Für 1000° ergab sich, daß der Ozongehalt von ozonisiertem Sauerstoff in etwa 0,0007 Sekunden von 1 Proz. auf 0,01 Proz. sinkt. Ozon ist bei höherer Temperatur somit sehr instabil, ein Umstand, der den Nachweis der Ozonbildung aus Sauerstoff auf rein thermischem Wege sehr erschwert.

Weitere Bestätigungen des bimolekularen Charakters des homogenen Ozonzerfalls brachten bei: Chapman und Jones[462]), Clark und Chapman[463]), Perman und Greaves[461]); die letzten wollen aber den Zerfall an der Glasoberfläche lokalisiert wissen.

Rothmund und Burgstaller[464]) haben die Zersetzung des Ozons in wässriger Lösung studiert. Sie verläuft nur in stark saurer Lösung nach zweiter Ordnung, sonst läßt sie sich durch Überlagerung einer Reaktion erster und zweiter Ordnung wiedergeben. In alkalischen Lösungen geht der Zerfall am schnellsten.

Der Abbau der Ozon- zur Sauerstoffmolekel kann sich nun auf verschiedenen Wegen vollziehen, falls man — was ohne weiteres verständlich — die Mitwirkung von atomistischem Sauerstoff bei dem Vorgange des Ozonzerfalls annimmt. Einen weiteren Einblick in den Mechanismus der Ozonzersetzung gewährte die Untersuchung von St. Jahn[429]) über den Einfluß des Druckes auf die Zerfallsgeschwindigkeit. Nimmt man an, daß sich das Gleichgewicht:

$$O_3 \rightleftarrows O_2 + O$$

stets momentan einstellt, so liegt die Annahme nahe, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit bestimmt wird durch den Vorgang der Wiedervereinigung der Sauerstoffatome zur Molekel: $2O \rightarrow O_2$. In diesem Falle müßte die Geschwindigkeit der Desozonisierung: $-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O]^2$ und damit umgekehrt proportional sein dem Quadrat der Sauerstoffkonzentration $[O_2]$. Tatsächlich erwies sich die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls abhängig vom Sauerstoffdruck; mit abnehmendem Sauerstoffdruck wachsen die Konstanten, aber nicht der zweiten, sondern der ersten Potenz des Druckes proportional, woraus zu schließen ist, daß die Geschwindigkeit des Zerfalls durch einen Vorgang geregelt wird, an dem nur ein Sauerstoffatom beteiligt ist; es kann sich demnach nur um den Vorgang:

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2$$

handeln, der sekundär für den Ozonzerfall bestimmend ist, was man auch bis zu einem gewissen Grade atomistisch sich vorstellen kann. Die Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Sauerstoffdrucken bei höherer Temperatur (127^0) wurde sowohl nach dem dynamischen Verfahren (wie bei Clement) als auch statisch mit Hilfe des Warburgschen Differentialozonometers gemessen.

Für die photochemische Zersetzung kommt, da Ozon im Ultravioletten ein breites, außerordentlich intensives Absorptionsband mit einem Maximum bei 255 $m\mu$ aufweist, hauptsächlich diese Strahlung in Frage. Die Lage und Extinktion der Bande wurde von Hartley[358]), Strutt[360]), v. Bahr[467]), Krüger und Moeller[467a]), Fabry und Buisson[465]) gemessen. Weigert[466]) untersuchte die Ozonzersetzung durch ultraviolettes Licht und fand die Reaktionsordnung annähernd monomolekular, bezogen auf den lichtabsorbierenden Bestandteil, Ozon, ein Ergebnis, das auch v. Bahr[467]) schon erhalten hatte. Warburg[413]) prüfte diese Reaktion auf die Forderung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes hin, wonach jedes eingestrahlte Lichtquant ($h \cdot \nu$) einen (molekularen oder atomaren) chemischen Elementarvorgang auslösen muß. Er untersuchte Ozon im Gemisch mit Sauerstoff, Stickstoff oder

Helium und fand bei geringen Ozongehalten Übereinstimmung mit dem photochemischen Gesetz, bei höheren Konzentrationen aber sehr große Überschreitungen, wenn man nämlich nicht den (unbekannten) Primärvorgang, sondern den durch seine eigne Wärmetönung beschleunigten Endvorgang (Ozonzerfall) betrachtet. Vom Wasserdampfgehalt des Gases ist der Vorgang nach Tramm[467b]) wenigstens zwischen 10 mm und 0,004 mm H_2O-Partialdruck unabhängig.

Wie Weigert[468]) fand, läßt sich die Desozonisierung auch durch sichtbares Licht hervorrufen, falls Chlor zugegen ist. Durch die Gegenwart des in Blau und Violett absorbierenden Chlors wird der Ozonzerfall auch für diese Strahlen empfindlich gemacht. Die Zersetzungsgeschwindigkeit entspricht nunmehr einem Vorgange nullter Ordnung, bezogen auf Ozon, d. h. sie ist unabhängig von der Konzentration des Ozons und proportional der vom zugesetzten Chlor absorbierten Lichtmenge. Nach Weigert findet der katalytische Zerfall wahrscheinlich an Ionen statt, die als Reaktionskerne dienen, doch wäre es auch möglich, daß die Zersetzung über Zwischenstoffe aus Ozon und Chlor ihren Weg nimmt.

Bonhoeffer[469]) fand auch bei dieser Reaktion das photochemische Äquivalentgesetz erfüllt, mit der Maßgabe, daß ein aktiviertes Chloratom eine Ozonmolekel umsetzt. Auffallend und ungeklärt ist aber das abweichende Verhalten eines Ozon-Bromgemisches unter gleichen Versuchsbedingungen; hier wird nämlich das Einsteinsche Gesetz bis zum 30fachen überschritten.

Seiner blauen Farbe entsprechend besitzt Ozon einige Absorptionsstreifen im Sichtbaren (Ladenburg und Lehmann[470])). Griffith und Shutt[471]) fanden nun in einer anscheinend einwandfrei angestellten Untersuchung das vom photochemischen Standpunkt überraschende Ergebnis, daß auch diese schwachen Banden eine erhebliche photochemische Wirkung ausüben. Zusatz von Fremdgasen erhöht die Geschwindigkeit des Ozonzerfalls im sichtbaren Licht. Für Wasserstoff deuten Griffith und Shutt[471a]) dies so, daß nebenher gebildete Wassermolekeln durch ihre freiwerdende Bildungsenergie Ozonmolekeln aktivieren können. Für die anderen Gase (He, Ar, N_2, CO_2) nehmen Griffith und Mac Willie[471b]) an, daß die Energie der aktivierten Ozonmolekeln beim Zusammenstoß mit diesen Gasen leichter zum Ozonzerfall führt, als beim Zusammenstoß mit Sauerstoffmolekeln.

Ist der Ozonzerfall schon an sich ein ziemlich verwickelter Vorgang, so wird dies durch gewisse Begleiterscheinungen, besonders die Lichterscheinungen, noch gesteigert. Dewar[472]) beobachtete eine Art Phosphoreszenz, als er ozonisierten Sauerstoff in ein evakuiertes Gefäß durch eine enge Öffnung treten ließ; ähnliche Leuchterscheinungen bei der Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff wurden von Schuller[473]) beschrieben.

Beger[474]) beobachtete die Leuchterscheinung auch beim Erwärmen des Ozonstroms auf etwa 350°, sowie besonders stark beim Einbringen eines erwärmten Glasstabes in den Dampf verflüssigten Ozons.

Ähnliche Effekte treten auch bei der Einwirkung von Ozon auf andere Stoffe, wie Wasser, Lösungen usw. auf. Hier ist es allerdings nicht allein der Ozonzerfall, sondern auch der Oxydationsvorgang, der zur Lichtentwicklung Veranlassung gibt, wie eine solche auch bei anderen Oxydationen beobachtet wird (Verwesung, Oxydation von Lophin usw.). Richarz und Schenck[475]) stellten fest, daß roter Phosphor, glasige arsenige Säure, Terpentinöl, ferner Wolle, Papier, Watte usw. in Ozon mehr oder weniger stark leuchten.

Stuchtey[476]) hat das Leuchten des bei 400° an Tonplatten zerfallenden Ozons spektroskopisch untersucht und darin äußerst zahlreiche Absorptionsbanden des Ozons in Emission gefunden, sowie solche eines unbekannten Stoffes, einer Sauerstoff-Stickstoff-Verbindung, die beim Ozonisieren von stickstoffhaltigem Sauerstoff entsteht. Die Untersuchung läßt den wichtigen Schluß zu, daß die charakteristische Emission des Ozons bei seinem thermischen Zerfall der neutralen O_3-Molekel, nicht dem Zerfallsvorgang selbst zuzuschreiben ist, und daß wahrscheinlich die beim Ozonzerfall gebildeten Elektronen und Atomionen die unversehrte Molekel zur Strahlung anregen; vgl. hierzu besonders Stark[476a]). Trautz und Seidel[477]) fanden bei gereinigtem Ozon bis 400° überhaupt kein Leuchten; stark wurde es erst beim Zusatz oxydabler Gase, besonders CO. Die Lichtmenge war proportional dem Produkt der Anfangskonzentrationen beider Gase, was auf eine Reaktion $2O_3 + CO \rightarrow ?$ (Zwischenkörper, der Träger der Emission ist) deutet. Das Abklingen erfolgte annähernd nach zweiter Ordnung. Diese Schlüsse werden aber durch mannigfache störende Einflüsse einigermaßen unsicher.

Ozon wirkt ferner auf die photographische Platte und erregt die Sidotblende (ZnS) zur Phosphoreszenz; hier ist die Leuchterscheinung mit der Oxydation: $ZnS \rightarrow ZnSO_4$ genetisch verknüpft. Nach Schaum[480a]) wirkt Ozon auch bei Abwesenheit organischer Stoffe auf die photographische Platte ein, also unter Bedingungen, wo kein Hydroperoxyd entstehen kann.

Löslichkeit. Über die Löslichkeit des Ozons in Wasser sind sehr widersprechende Angaben verbreitet. Nach Ladenburg[479]) soll Wasser bei gewöhnlicher Temperatur etwa 0,00002 seines Gewichtes und 0,01 seines Volumens an Ozon absorbieren. Mit Recht hat aber Inglis[478]) betont, daß Ozon in der Lösung gleichzeitig zerfällt und daß zur Ermittlung der Löslichkeit des Ozons im Sinne der Gleichgewichtskonstanten sowohl die Sättigungs- als auch die Zerfallsgeschwindigkeit in dem Medium bekannt sein muß.

Nach Jahn[429]) löst sich Ozon in 3-normaler Schwefelsäure zu einer 1 bis 1,5 millimolaren Lösung, im Liter 0,048 bis 0,064 g, bei 0° für einen Partialdruck von 10 Proz. Ozon; in 0,01 normaler Schwefelsäure ist die gesättigte Lösung unter gleichen Bedingungen etwa 2,2 millimolar.

Genauere Bestimmungen führten Rothmund und Burgstaller[464]) aus, indem sie die Löslichkeit in verdünnten Schwefelsäuren verschiedener Konzentration ermittelten und daraus auf reines Wasser extrapolierten. Sie fanden bei 0° den Absorptionskoeffizienten zu 0,494 ccm O_3 in 1 ccm Lösung. Das Henrysche Gesetz erwies sich als gültig in dem beobachteten Bereich.

Infolge der geringen Löslichkeit kann stark ozonisierter Sauerstoff nach Brodie[480]) bequem über konzentrierter Schwefelsäure in gläsernen Gasometern aufbewahrt und volumetrisch gemessen werden. Die wässrige Ozonlösung zeigt den typischen Geruch und die Reaktionen des Ozons.

Moufang[481]) bestimmte den Einfluß verschiedener in Wasser gelöster Stoffe auf die Löslichkeit des Ozons.

Bei tiefen Temperaturen löst sich Ozon mit blauer Farbe in flüssigem Phosgen[482]) und Methylchlorid[483]). F. Fischer und Tropsch[484]) erhielten schon bei Zimmertemperatur blaue, haltbare Lösungen in Eisessig, Chloroform und in Tetrachlorkohlenstoff. Dieser löst etwa 7mal soviel Ozon wie das Wasser, was für die organische Ozonidsynthese wichtig ist.

Chemisches Verhalten.

Ozon als Oxydationsmittel. Ozon ist, wie oben (S. 86) dargelegt, ein Oxydationsmittel von sehr hohem Potential, dessen Wirkung in der Regel durch Spuren von Wasser beschleunigt wird. Die älteren Beobachtungen hierzu verdankt man Schönbein, v. Babo, Brodie u. a., die sich natürlich sämtlich auf ozonhaltigen Sauerstoff beziehen. Die Metalle, ausgenommen Gold und Platin sowie einige Platinmetalle, werden von Ozon oxydiert, wobei meist (beim Silber u. a.) sofort die höchsten Oxydationsstufen gebildet werden. Mit Wasserstoff reagiert Ozon schon unter 100^0 unter Wasserbildung[485]. Die Oxydulsalze des Zinns, Eisens, Mangans, Bleis werden zu Oxyden oder Hyperoxyden oxydiert.

Phosphor wird unter Lichtentwicklung zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff zu Schwefel und Wasser oxydiert. Schwefeltrioxyd wird nach Schmidlin[486]) zu Überschwefelsäure-Anhydrid S_2O_7 oxydiert. Eine umfassende Untersuchung der verwickelten Reaktionen von Ozon mit den verschiedenen Oxydationsstufen des Schwefels, die alle schließlich zur Schwefelsäure führen, verdankt man Riesenfeld und Egidius[438]). Nach Manley[487]) oxydiert Ozon bei höheren Temperaturen alle Verunreinigungen des Phosphorpentoxyds und macht es so als Trockenmittel besonders tauglich. Aus Stickstoff wird salpetrige und Salpetersäure gebildet, aus Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff werden die Halogene in Freiheit gesetzt; bei einigen der genannten Reaktionen ist natürlich auch die Gegenwart von Wasser erforderlich. Bei der Reaktion von Stickstofftetroxyd und Ozon, die Stickstoffpentoxyd liefert, läßt sich eine direkte „Titration in der Gasphase" mit dem Verschwinden der braunen NO_2-Farbe als Endpunkt ausführen; das Ergebnis, das Wulff, Daniels und Karrer[438a]) so erhielten, ist, daß jede Ozonmolekel zwei Oxydationsäquivalente abgibt. Kohle wird anscheinend nicht oder nur langsam oxydiert, bei Berührung mit Holzkohle wird Ozon (wahrscheinlich infolge der Adsorption) größtenteils zersetzt.

Hydroperoxyd reduziert nach Schöne[426]) das Ozon (vgl. F. Fischer und Wolf[488]))

$$H_2O_2 + O_3 \rightarrow 2O_2 + H_2O$$

zu molekularem Sauerstoff. Nach Rothmund und Burgstaller[464]) verläuft jedoch die Reaktion nicht oder nur bei großem Peroxydüberschuß nach obiger Gleichung; daneben ist eine außerordentlich starke Katalyse des Ozonzerfalls durch Wasserstoffperoxyd festgestellt.

Je nach den Bedingungen, unter denen Ozon reagiert, sowie nach der Natur des Reduktionsmittels werden zwei oder mehr Oxydationsäquivalente abgegeben; einige Messungen hierüber verdankt man Brodie[480]), die in der folgenden Tabelle (nach Luther und Inglis) wiedergegeben sind; in der ersten Spalte stehen die mit Ozon reagierenden Stoffe, in der zweiten die Zahl der abgegebenen Sauerstoffäquivalente (O), in der dritten die Temperatur.

$O_3 + 2F$:	KJ neutral	1	beliebig
	Cu	ca. 1	18^0
	$HgNO_3$	ca. 1	18^0
	$H_2O_2 + Na_2CO_3$ (oder $NaHCO_3$)	1,06	18^0
	$FeCl_2$, $FeSO_4$ neutral	ca. 1	18^0

$O_3 + 4F$:	HJ konzentr. $^8/_1$—$^1/_2$ n.	1,99	18^0
	HJ verdünnt	ca. 1,5	18^0
	HJ konzentr. $^8/_1$ n.	ca. 1,9	55^0
	$Na_2S_2O_3$ + konzentr. Na_2CO_3 . .	2,03	0^0 u. 14^0
	BaS_x	2,04	0^0
	Na_2S_x	2,13	0^0
$O_3 + 5F$ (?):	HJ konzentr. $^8/_1$ n.	2,4	0^0
	NaHS konzentr.	2,5	20^0
	(NaHS sehr verdünnt)	(2,2)	
	BaS	2,45	
	K_2S	2,6	
$O_3 + 6F$:	$Na_2S_2O_3$ neutral	3,02	0^0 u. 18^0
	$Na_2S_2O_3$ + verdünnt. Na_2CO_3 . .	3,02	0^0 u. 18^0
	Terpentinöl	3,02	0^0 u. 10^0
	$SnCl_2$ konzentr. + HCl	3,4	0^0
	$SnCl_2$ verdünnt + HCl	3,1	0^0

Sehr eingehend ist die Reaktion zwischen Ozon und Jodion untersucht, die nur in neutraler Lösung einen glatten Verlauf nimmt (vgl. S. 99); bei Gegenwart von H-Ionen ist sie beträchtlichen Störungen unterworfen, indem hier der Reaktionsverlauf unter anderem von der Konzentration des Jodions abhängig ist, außerdem nach Brunck[489]) und Ladenburg[369]) noch nachträgliche Jodausscheidung bei der Titration (Nachbläuung) auftritt, was nach Treadwell und Anneler[490]) durch das bei der Reduktion gebildete Hydroperoxyd hervorgerufen wird.

Mit Kaliumbromid reagiert Ozon in saurer Lösung ziemlich glatt zufolge:

$$4Br' + O_3 + H_2O \rightarrow 2O_2 + 2Br_2 + 2H^{\cdot}.$$

Neutrale Kaliumbromidlösung wirkt auf Ozon äußerst langsam ein[490]).

Wie zuerst v. Baeyer und Villiger[417]) fanden, wird trocknes Ätzkali durch Ozon sofort orangebraun gefärbt; auf Zusatz von Wasser wird die Färbung unter starker Sauerstoffentwicklung zerstört. Auch stark gekühlte 4 proz. Kalilauge färbt sich beim Einleiten von ozonisiertem Sauerstoff orangebraun, und die Färbung verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur. Diese Beobachtungen wurden von Manchot und Kampschulte[491]) bestätigt und erweitert. Die Beständigkeit dieser Anlagerungsverbindungen von Ozon an die Alkalihydroxyde nimmt mit fallendem Atomgewicht ab; die Lithiumhydroxydverbindung erweist sich am unbeständigsten. Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumoxyd zerstören Ozon schon bei Zimmertemperatur; wahrscheinlich geht dieser Zersetzung ebenfalls die Bildung einer Anlagerungsverbindung voraus, die in diesen Fällen äußerst labil ist. Nach v. Baeyer, Manchot u. a. leiten sich die farbigen Alkali-Ozonverbindungen von einer Ozonsäure ab, der vielleicht die Zusammensetzung O_4H_2 ($= O_3 + H_2O$) zukommt (vgl. auch Bach[492]), Graefenberg[402]), Luther und Inglis[456])). W. Traube[493]) findet die gelbrote K-Verbindung aus zwei Stoffen zusammengesetzt, von denen der eine mit Wasser nur indifferenten Sauerstoff abgibt und für K_2O_7 ($K_2O + 2O_3$) angesprochen wird. Er geht allmählich unter Verlust eines Mols Ozon durch Wasserstoffperoxydbildung in den zweiten, Kaliumtetroxyd, K_2O_4 ($K_2O + O_3$) über.

Riesenfeld und Reinhold[494]) beobachteten übrigens auch die Bildung des gelben Stoffes bei Elektrolyse von auf —78° gekühlter Kalilauge.

Auch Ammoniak, wenigstens in Gegenwart von Wasser[495]), bildet analoge Verbindungen[496]). Strecker und Thienemann[497]) haben Ozon auf in flüssigem Ammoniak kolloidal gelöstes Kalium einwirken lassen. Hierbei entstand zunächst Kaliumhydroxyd, woraus sie auf eine Oxydation des flüssigen Ammoniaks durch Ozon schlossen. In der Tat zeigte sich bei Einwirkung von Ozon auf die Oberfläche reinen Ammoniaks eine wellenförmig sich ausbreitende Gelbfärbung, vermutlich ein labiles Zwischenprodukt. In einer gewissen Entfernung von der Oberfläche verschwinden die Wellen, und das Endprodukt ist ein Gemenge von Ammoniumnitrit und -nitrat.

Das Verhalten des Ozons gegen Silber, Quecksilber, sowie einige andere Metalle ist eingehend von Manchot und Kampschulte[491]) studiert. Stahlblaufärbung oder Schwärzung des Silbers tritt sofort auf, wenn das Ozon gegen das erhitzte Metall geleitet wird; die Reaktion hat ein Temperaturoptimum bei etwa 240°; in diesem Falle reagiert selbst sorgfältig getrocknetes Ozon. Ferner vermögen verschiedene Stoffe, selbst wenn sie in äußerst geringer Menge auf der Oberfläche des Silbers vorhanden sind, auch mit verdünntem Ozon die Schwärzung in der Kälte augenblicklich hervorzurufen; besonders wirksam erweist sich Eisenoxyd (es genügt, das Silberblech mit Schmirgelpapier abzureiben), ähnlich, wenn auch weniger deutlich, wirken Silber-, Kobalt-, Nickel-, Chromoxyd sowie einige andere Oxyde.

Ähnlich verhält sich Quecksilber; bei 115° treten mit verdünntem Ozon gelbe bis braune Anflüge auf.

Auch die Mehrzahl der organischen Verbindungen wird von Ozon in der Regel weitgehend oxydiert, häufig völlig verbrannt. Indigo sowie einige andere Farbstoffe werden entfärbt; Guajaktinktur wird zuerst gebläut, dann völlig zersetzt. Blut wird zu einer farblosen Flüssigkeit oxydiert, die nur noch wenig organische Stoffe enthält. Terpentinöl und Zimtöl absorbieren aus Ozon-Sauerstoffgemischen nur das Ozon, und zwar als Gesamtmolekel, eine Reaktion, die zur Analyse der Gasgemische verwendet werden kann (Soret, Ladenburg).

Trotz des hohen Oxydationspotentials übt das Ozon unter gewissen Bedingungen doch ziemlich langsam oxydierende Wirkungen aus; so erklären sich Reaktionen des Ozons, die besonders von Harries*) studiert sind. Danach geht bei ungesättigten Verbindungen der Oxydation eine Additionsreaktion voraus, die zu den sogenannten Ozoniden führt, indem sich die Ozonmolekel an die Doppelbindung anlagert:

$$>C=C< + O_3 \rightarrow >C-C< \atop \diagdown O_3 \diagup$$

Die durch Ozonisierung der organischen Stoffe in indifferenten ($CHCl_3$) Lösungen gebildeten Ozonide sind farblose oder hellgrüne amorphe Stoffe oder dicke Öle, die zum Teil äußerst explosiv sind und die Reaktionen der Peroxyde zeigen, z. B. aus Jodkalium Jod in Freiheit setzen, Permanganat entfärben usw. Beim Behandeln mit Wasser zerfallen sie meist in zwei Molekeln Ketonverbindungen und Hydroperoxyd:

*) l. c. S. 97.

$$\begin{array}{c} >C-C< \\ \diagdown\;\diagup \\ O_3 \end{array} + H_2O \rightarrow\; >CO + >CO + H_2O_2,$$

doch sind auch andere Zersetzungsweisen bekannt. Die Bildung und Struktur der Ozonide ist nach Harries folgendermaßen darzustellen:

$$>C=C< + \begin{array}{c} O=O \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} >C-C \\ |\quad\; | \\ O-O \\ \diagdown\;\diagup \\ O \end{array}$$

Für sonstige Reaktionen von Ozon mit anorganischen und organischen Verbindungen sei hier auf die besonders vom rein chemischen Gesichtspunkt vortreffliche und umfassende Monographie von Fonrobert**) verwiesen, für organische Ozonreaktionen insbesondere auf das Buch von Harries*).

Auffallend bei den meisten Ozonreaktionen ist die starke Nebelbildung des austretenden Restgases. Sie hat den Anlaß zu der Antozonhypothese (s. S. 73) gegeben. Heute wissen wir[498], daß diese Nebel durchweg äußerst fein verteilte Oxydationsprodukte (J_4O_9, NH_4NO_2 u. a.) sind, die in Wassertröpfchen gelöst sind. Daß solche Lösungen mit gesättigtem Wasserdampf im Gleichgewicht stehen trotz der Dampfdruckerniedrigung durch den gelösten Stoff, erklärt sich aus der Dampfdruckerhöhung stark gekrümmter Oberflächen.

Die Einwirkung des Ozons auf Gase kann durch Bestrahlung mit Wellenlängen, die vom Ozon absorbiert werden, beschleunigt werden. Ozon und Wasserstoff, die im Dunkeln nur äußerst langsam reagieren, bilden nach Weigert[499]) bei Bestrahlung mit der Quarzquecksilberlampe in wenigen Minuten reichlich Wasser nach der Gleichung:

$$O_3 + H_2 \rightarrow H_2O + O_2.$$

Bei steigender Ozonkonzentration nähert sich die oxydierte Wasserstoffmenge asymptotisch einem oberen Grenzwert, während natürlich der Abbau des Ozons darüber hinaus weitergeht, da es an sich photochemisch zersetzlich ist (s. S. 92).

Clausmann[500]) fand, daß auch ein Kohlenoxyd-Ozongemisch zwar schon im Dunkeln langsam reagiert, die Umsetzung aber im Sonnenlicht nahe den vierfachen Betrag erreicht. Da die Atmosphäre die vom Ozon absorbierte ultraviolette Strahlung nicht durchläßt, Kohlenoxyd aber im sichtbaren Gebiet keine Bande hat, wäre hier eine photochemische Aktivierung oder Spaltung des Ozons im sichtbaren Licht beobachtet (s. S. 92). Feuchtigkeit beschleunigt den Umsatz. Ebenso wie Licht wirkt — wie zu erwarten — nach Ray und Anderegg[501]) eine durch das Gas gehende Entladung.

Physiologisches Verhalten. Konzentriertes Ozon bewirkt beim Menschen schwere Störungen unter Beeinflussung der Herztätigkeit (Herabsetzung der Pulsfrequenz und Körpertemperatur) sowie unter Veränderung des Blutes; außerdem besitzt das Ozon stark ätzende Wirkungen auf die Atmungsorgane. Ozon zeigt ferner hervorragende bakterizide Eigenschaften.

---

*) Harries, Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen. Berlin 1916.

**) Fonrobert l. c.

Die **Anwendung des Ozons** in der Technik ist doppelter Art. Einmal dient es infolge seiner spezifischen Eigenschaften zu gewissen chemischen Verfahren. Technisch benutzt wurde bis vor kurzem die Darstellung von Vanillin aus Isoeugenol (Verley, Otto, Trillat[502]). Weitgehend ist die Anwendbarkeit zum Bleichen von Faserstoffen, Papier, Wachs usw. Gewisse Bedeutung hatte während des Krieges das Verfahren von Harries, Koetschau und Fonrobert[503]), die Olefine des Braunkohlenteers über das Ozonid in Fettsäuren für Seifen zu oxydieren. Zur Oxydation von Leinöl, die zu den schnell trocknenden Firnissen führt, kamen besondere Apparate in den Handel[504]). Wichtig, wenn auch noch neu, erscheint die Möglichkeit, mit Ozon aus Acetylen Glyoxal und Ameisensäure zu gewinnen (Wohl und Bräunig[505])).

Ausgedehnter sind z. Zt. die Anwendungsformen des Ozons, die dessen oxydierende und antiseptische Wirkungen zu Reinigungszwecken benutzen. Hierher gehört die Desodorierung von Schlachthäusern, Brauhäusern, die Lüftung von Aufenthalts-, Kühl- und sonstigen Räumen (Heise[506])). Die hierfür gebräuchlichen Ozonisatoren weichen von den sonstigen vielfach ab, da sie keine geschlossene Gasleitung nötig haben. Vgl. Ullmann*) und Bottler[506a]).

Wohl die größten Ozonmengen verbraucht gegenwärtig die Trinkwassersterilisation**). Von Großstädten haben z. B. Petersburg[507]) und Paris Ozonwasserwerke. Man leitet die Ozonluft entweder durch Rieseltürme (Siemens & Halske) oder direkt durch das Wasser, das sich in einem Emulseur (Otto) befindet.

Jede technische Ozonanwendung ist in erster Linie eine Kostenfrage; jedoch steht zu hoffen, daß die Anwendung billigerer Darstellungsverfahren (Hochfrequenz, s. o.) hier neue Möglichkeiten schafft.

Nachweis und Bestimmung des Ozons.

Der einwandfreie Nachweis des Ozons ist häufig verhältnismäßig schwierig zu erbringen, da Hydroperoxyd, salpetrige Säure und andere Oxydationsmittel in manchen Fällen ähnliche Reaktionen geben. Der Nachweis mit Jodkaliumstärkepapier ist deshalb nur bei Abwesenheit jener Stoffe brauchbar.

Ein sicheres, aber nicht sehr empfindliches Reagens auf Ozon ist metallisches Silber, das durch Bildung von Superoxyd Ag_2O_2 geschwärzt wird; es versagt, falls der Ozongehalt geringer ist als 0,2 mg/l[508]).

Das von Engler[509]) empfohlene, auch nicht sehr empfindliche Reagens besteht aus mit konzentrierter Manganochloridlösung getränktem Papier; es ist für Hydroperoxyd und salpetrige Säure unempfindlich, aber nicht bei Gegenwart von Ammoniak oder Chlor anwendbar.

Nach Böttger[510]) wird ein mit Goldchloridlösung getränktes Papier bei Gegenwart von Ozon violett gefärbt, aber durch Stickoxyde nicht verändert. Mit Thallohydroxyd befeuchtetes Papier wird durch Ozon gebräunt[511]); dieses Reagens ist weniger empfindlich als Jodkaliumstärke und zudem nicht anwendbar bei Gegenwart von Hydroperoxyd oder Schwefelwasserstoff.

Auch eine große Zahl von organischen Verbindungen sind zum Ozonnachweis empfohlen worden. Mit alkoholischer Benzidinlösung getränktes Papier färbt sich durch Ozon braun, während mit Brom und salpetriger Säure eine blaue Färbung auftritt; Hydroperoxyd bewirkt kaum eine Veränderung.

*) Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, Art. „Ozon".
**) Vgl. bes. Erlwein, Trinkwasser-Reinigung durch Ozon usw. Leipzig 1901.

Erlwein und Weyl[514]) empfehlen zur Unterscheidung von Ozon und Hydroperoxyd sowie salpetriger Säure salzsaures m-Phenylendiamin.

Das verläßlichste Ozonreagens scheint das von Arnold und Mentzel[512]) empfohlene „Tetramethylbasenpapier“ zu sein, Filtrierpapier, das mit einer alkoholischen Lösung von Tetramethyl-p-p-diamino-diphenylmethan getränkt ist; feucht verwendet erzeugt es mit Ozon eine violette, mit salpetriger Säure eine strohgelbe Färbung, gegen Hydroperoxyd verhält es sich indifferent. Über den Gebrauch des Papiers s. besonders F. Fischer[513]).

Für die Bestimmung des Ozons in Ozon-Sauerstoffgemischen ist das einzige theoretisch einwandfreie Verfahren die direkte Wägung des Gases und Vergleich mit dem gleichen Volumen reinen Sauerstoffs. Mit Hilfe dieser Methode geprüft und nächst ihr am sichersten ist diejenige von Ladenburg und Quasig[515]), die übrigens im Prinzip schon von Brodie[480]) angegeben ist. Man läßt ein bestimmtes Volumen des ozonhaltigen Sauerstoffs auf neutrale Jodkaliumlösung einwirken und titriert das nach

$$2KJ + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + J_2 + O_2$$

ausgeschiedene Jod nach vorherigem Ansäuern mit Thiosulfat. Nach der Abänderung der Methode durch Treadwell und Anneler[490]) verfährt man für genaueste Messungen etwa folgendermaßen: der ozonhaltige Sauerstoff wird über Wasser in einer Kugel von bekanntem Volumen aufgefangen und in die Kugel überschüssige neutrale Jodkaliumlösung eingepreßt; nachdem das Gas mit der Lösung etwa eine halbe Stunde in Berührung war — bis die zuerst auftretende Nebelbildung verschwunden ist — wird angesäuert und mit 0,1 normalem Thiosulfat titriert. Ist der Gasinhalt der Kugel V cm^3, die durch Titration gefundene Ozonmenge p g, bedeuten ferner t und b Temperatur und Barometerstand, w die Tension des Wassers, so ist das reduzierte Volumen des Sauerstoffs:

$$V_0 = \frac{V(b-w)273}{760(273+t)} cm^3,$$

sein Gewicht:

$$G = \frac{32 \cdot V_0}{22391} g,$$

und der Prozentgehalt an Ozon:

$$\frac{100\,p}{G + \frac{1}{3}p}.$$

Dieselben Berechnungen gelten für alle Verfahren, die ein gemessenes Volumen Ozon auf verdünnte KJ-Lösung einwirken lassen.

Die Methode von Ladenburg und Quasig ist ebenso bequem, falls man gezwungen ist, den ozonisierten Sauerstoff in langsamem Zeitmaße durch die Jodkaliumlösung hindurchzuleiten, obgleich angeblich selbst reines Wasser katalytisch auf den Ozonzerfall einwirkt (s. hierzu Jahn[429])).

Der Vorschlag von Lechner[516]), bei langsamem Durchleiten statt neutraler alkalische Jodkaliumlösung zu verwenden, ist zu verwerfen (Riesenfeld und Bencker[517])), weil in alkalischer Lösung die Reaktion:

$$KJ + O_3 \rightarrow KJO_3$$

eintritt und so falsche Werte gefunden werden. Das Gleiche gilt für die Arbeit von Czakó[518]). Vielmehr hat man sogar die nach

$$2KJ + O_3 + H_2O \rightarrow 2KOH + O_2 + J_2$$

eintretende alkalische Reaktion zu vermeiden; Riesenfeld und Schwab[368]) erreichen das durch Zusatz von fester Borsäure, deren Dissoziation anderseits nicht groß genug ist, um die im folgenden gekennzeichneten Fehler saurer Lösungen zu bewirken.

Die Titration des Ozons in saurer Lösung führt nach Brodie und Ladenburg zu unsicheren Werten. Nach Luther und Inglis[456]) werden bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium in saurer Lösung drei Äquivalente Jod für 1 Mol Ozon in Freiheit gesetzt, da sich Hydroperoxyd bildet (Riesenfeld und Bencker[517])). Jedoch kann man durch Einwirkung des Gemisches auf saure Bromkaliumlösung und nachherigen Jodkaliumzusatz bei raschem Arbeiten sogar Ozon und Hydroperoxyd nebeneinander jodometrisch bestimmen (Rothmund und Burgstaller[519])). Jodometrische Ozonbestimmung in der Atmosphäre s. Pring[359]), in natürlichen Wässern Nasini[361]).

Auch die mit der Umwandlung:

$$2O_3 \rightarrow 3O_2$$

verbundene Volumen- oder Druckänderung läßt sich zur Analyse des Gasgemisches benutzen; Jahn[429]) hat hierzu einen geeigneten Apparat angegeben, bei dem die Ozonzersetzung durch einen elektrisch erhitzten Platindraht bewirkt wird.

Für gewisse Zwecke sind auch andere physikalische Verfahren der Ozonbestimmung am Platze; so gelingt nach Hallwachs[520]) die Messung kleiner Ozonkonzentrationen durch die lichtelektrische Bestimmung der Absorption ultravioletter Strahlen (s. S. 91). In einem 100 cm langen Rohre werden bei 0,01 mm Partialdruck etwa 30 Proz. des ultravioletten Lichtes absorbiert, was lichtelektrisch sehr genau zu messen ist. Krüger und Moeller[390]) fanden dies Verfahren noch für Konzentrationen von 10^{-3} Proz. und auch in Gegenwart von Stickoxyden anwendbar.

Zur Existenz anderer Modifikationen des Sauerstoffs.

Auf Grund gewisser Beobachtungen glaubte man, daß noch andere Polymere des Sauerstoffs als O_3 existierten. So meinte Ladenburg[521]) das mit Hilfe einer Goldsteinschen Vakuumröhre erzeugte Ozon durch eine Art von fraktionierter Destillation in zwei Gase von verschiedener Dichte zerlegt zu haben und vermutete in dem einen eine neue Modifikation des Sauerstoffs. Harries[522]) zog ähnliche Schlußfolgerungen aus bestimmten Beobachtungen über Ozonide und vermutete die Existenz eines Oxozons O_4, was aber von andern Seiten angezweifelt wurde (Kailan[523]), Riesenfeld und Bencker[517])).

Durch Bestimmung des physikalischen Verhaltens des Ozons in allen Aggregatzuständen und Vergleich mit dem des Sauerstoffs zeigten Riesenfeld und Schwab[368]), daß ein etwaiges Oxozon Eigenschaften haben müßte, die den Beobachtern unmöglich so lange hätten verborgen bleiben können. Einen bündigen Beweis gegen das Oxozon erbrachten sie dadurch, daß sie von reinstem Ozon titrimetrische Analysen und Dumassche Dampfdichtebestimmungen in mikrochemischen Dimensionen vornahmen. Überdies fanden sie das Theorem der übereinstimmenden Zustände (als Quantentheorem) so genau zutreffend, daß eine einheitliche Zusammensetzung auch des flüssigen Ozons angenommen werden muß. Die besonders für die organische Chemie sehr bestechende Oxozonhypothese muß demnach verlassen werden.

Literatur.

1) Tammann, Zt. physikal. Chem. **110**, 17 (1924); Zt. f. Geophysik **1**, 30 (1924).

1a) s. z. B. Runge und Paschen, Phys. Zeitschr. **14**, 1267 (1913).

1b) Travers, „Experimentelle Untersuchung von Gasen", Braunschweig 1905, S. 43/44.

2) Askenasy und Klonowski, Z. f. Elektrochem. **16**, 107 (1910).

3) Kassner, Chem.-Ztg. **13**, 1302, 1338 (1889); Z. f. angew. Chem. 1890, S. 448; 1891, S. 170.

4) Baumann, Z. f. angew. Chem. 1890, S. 79.

5) Neumann, Ber. D. chem. Ges. **20**, 1574 (1887).

6) Volhard, Lieb. Ann. **253**, 246 (1889).

7) Scobai, Z. f. physik. Chem. **44**, 319 (1903).

8) Moles, Journ. de chim. phys. **19**, 100 (1921); Moles und Gonzalez, Compt. rend. de l'Acad. franç. **173**, 355 (1921); Journ. de chim. phys. **19**, 310 (1921); Moles und Crespi, An. soc. espan. **20**, 72 (1922).

9) Vgl. auch Gerdes, Z. f. komprim. u. fl. Gase **2**, 5 (1898).

10) Tessier du Mottay und Maréchal, Dingl. polyt. Journ. **196**, 230 (1870).

11) Kassner, Dingl. polyt. Journ. **274**, 136 (1889); **278**, 468 (1890); Chem.-Ztg. **22**, 225 (1898); **17**, 1242 (1893).

12) Kassner, Dingl. polyt. Journ. **327** (1912); Chem.-Ztg. **36**, 1107 (1912); **37**, 1101, 1210 (1913); Arch. d. Pharm. **251**, 596 (1914).

13) Schröter, Z. d. Vereins Dtsch. Ingen. **39**, 1157 (1895); 1173 (1902); Linde Z. f. komprim. u. fl. Gase **1**, 117 (1897); D.R.P. 173620 (1902); „Technik der tiefen Temperaturen", München 1913; Sitzgsber. Bayr. Akad. 1899, S. 1.

14) Heylandt, D.R.P. 270383 (1908) u. 275122; Pabst, „Flüssiger Sauerstoff usw." 1917, S. 74, Tafel 3.

15) Pictet, D.R.P. 169564 (1900) u. 164382 (1901).

16) Claude, D.R.P. 173276 (1903); 177519 (1903); 179950 (1905).

17) O. Stern und Volmer, Ann. d. Phys. [4] **59**, 225 (1919).

18) Aston, Phil. Mag. [6] **39**, 611; **40**, 628 (1920).

19) Mohler und Foote, Sci. Pap. Bur. Stand. Washington **16**, 609; Phys. Review [2] **15**, 555 (1920).

19a) Mackay, Phil. Mag. [6] **46**, 828 (1923); Phys. Rev. [2] **24**, 319 (1924).

19b) Smyth, Proc. Roy. Soc. A. **105**, 116 (1924); Nature **114**, 124 (1924).

20) Morley, Z. f. physik. Chem. **20**, 130 (1896).

21) Thomsen, Z. f. anorg. Chem. **12**, 1 (1896).

22) Leduc, Compt. rend. de l'Acad. franç. **123**, 805 (1896).

23) Jacquerod, Compt. rend. de l'Acad. franç. **139**, 129 (1904).

24) Guye, Bull. Soc. chim. [4] **5**, 339 (1909).

25) Germann, Journ. de chim. phys. **12**, 66 (1914).

26) die Angabe stammt wahrscheinlich von Moles.

26a) Guye und Batuecas, Helv. Chim. Acta **5**, 532 (1922).

27) Jolly, Pogg. Ann. Jubelband 1874, S. 82.

28) Rayleigh, Phil. Trans. **198 A**, 417 (1902).

29) Amagat, Ann. de chim. et phys. [6] **29**, 68 (1893).

29a) Holborn und Otto, Z. f. Phys. **10**, 367 (1922).

29b) Kamerlingh Onnes und Hyndmann, Comm. Leiden Nr. 78 (1902) Kuypers und Kamerlingh Onnes, Arch. néerland. [3A] **6**, 277 (1923).

30) Regnault, Compt rend. de l'Acad. franç. **36**, 676 (1853).

31) Scheel und Heuse, Ann. d. Phys. [4] **40**, 473 (1913).

32) Escher, Ann. d. Phys. [4] **42**, 761 (1913).
33) Stoll, Diss. Marburg 1911.
33a) Partington und Howe, Proc. Roy. Soc. A **105**, 225 (1924).
34) Mallard und Le Chatelier, Compt. rend. de l'Acad. franç. **93**, 1014 (1881).
35) M. Berthelot und Vieille, Compt. rend. de l'Acad. franç. **98**, 545, 601, 770, 852 (1884).
36) E. Meyer, Forschungsarb. Ver. Dtsch. Ingen. 1903, Heft 2 u. 8.
37) Langen, Forschungsarb. Ver. Dtsch. Ingen. 1903, Heft 8.
38) Pier, Z. f. Elektrochem. **16**, 897 (1910).
39) Croullebois, Ann. de chim. et phys. [4] **20**, 136 (1870); Ramsay und Travers, Proc. Roy. Soc. **63**, 225 (1897); J. Koch, Nova Acta Soc. Upsal. [4] **2**, Nr. 5 (1909); Howell, Phys. Rev. [2] **6**, 81 (1915); Stoll, Ann. Phys. [4] **69**, 81 (1922).
40) C. und M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. A **83**, 149 (1910).
40a) Boltzmann, Pogg. Ann. **155**, 403 (1875).
40b) Rohmann, Drudes Ann. **34**, 979 (1911).
40c) Fritts, Phys. Rev. [2] **23**, 345 (1923).
41) Také Soné, Phil. Mag. [6] **39**, 305 (1920).
42) Weiß und Piccard, Compt. rend de l'Acad. franç. **155**, 1234 (1912).
42a) Wills und Hector, Phys. Rev. [2] **23**, 209 (1924).
43) E. Bauer und Piccard, Journ. de phys. et le Radium [6] **1**, 97 (1920).
43a) Kayser „Handbuch der Spectroskopie" Bd. 3; Konen „Leuchten der Gase und Dämpfe" (1913); Neuere Lit. bei Stuchtey, Z. f. wiss. Photogr. **19**, 161 (1920); Shaver, Trans. Roy. Soc. Canada [3] 15 Sekt. III 7 (1921).
43b) Liveing und Dewar, Phil. Mag. [5] **34**, 205 (1892).
43c) v. Wartenberg, Physikal. Zt. **11**, 68 (1910).
43d) Runge und Paschen, Wied. Ann. **61**, 641 (1897); Paschen, Ann. d. Phys. [4] **27**, 537 (1908); Runge, Physica **1**, 254 (1921).
43e) Millikan und Bowen, Phys. Rev. [2] **23**, 1 (1924).
43f) Füchtbauer, Waibel und Holm, Zt. f. Phys. **29**, 367 (1924).
44) Steubing, Ann. d. Phys. [4] **33**, 553 (1910).
44a) nach Kuenen „Die Eigenschaften der Gase" (1919).
45) Cailletet, Compt. rend. de l'Acad. franç. **85**, 1213 (1877).
46) Pictet, Compt. rend. de l'Acad. franç. **85**, 1214 (1877).
47) Wroblewski und Olszewski, Compt. rend. de l'Acad. franç. **97**, 309 (1883); **100**, 351 (1885).
48) Dewar, Chem. News **51**, 27 (1885).
48a) Travers, „Experimentelle Untersuchungen von Gasen", Braunschweig 1905, S. 266ff.
49) Cardoso, J. de chim. phys. **13**, 312 (1915); s. auch Arch. de sc. phys. et nat. de Genève [4] **39**, 400 (1915).
50) Kamerlingh Onnes, Compt. rend. de l'Acad. franç. **151**, 474 (1910); Proc. Amsterd. **17**, 950 (1915).
51) Baly und Donnan, Journ. Chem. Soc. **81**, 911 (1902).
52) Travers, Senter und Jacquerod, Phil. Trans. **200** A, 159 (1902).
53) Stock, Henning und Kuß, Ber. D. chem. Ges. **54**, 1119 (1921).
54) H. v. Siemens, Ann. d. Phys. [4] **42**, 871 (1913).
55) Cath, Akad. Amsterd. **27**, 555 (1919)
56) Bulle, Phys. Ztschr. **14**, 860 (1913).
57) Germann, Phys. Ztschr. **14**, 857 (1913).
57a) Matthias und Kamerlingh Onnes, Ann. de Physique [9] **17**, 416 (1922).
58) Henning, Zt. f. Elektroch. **27**, 494 (1921); Ann. d. Phys. [4] **43**, 282 (1914).
59) Dewar, Proc. Roy. Soc. **69**, 360 (1902).
60) Mewes, Zt. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind. **12**, 14 (1920).
60a) Henning und Heuse, Zt. f. Phys. **23**, 105 (1924).
60b) Eucken, Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **18**, 4 (1916).
61) Alt, Ann. d. Phys. [4] **13**, 1010 (1904); vgl. Diss. München 1903 u. Zt. f. komprim. u. fl. Gase **9**, 179 (1905).
62) Estreicher, Bull. Acad. Cracow. 1904, S. 183.
63) Barschall, Zt. f. Elektrochem. **17**, 345 (1911).

63a) Matthias, Crommelin und Kamerlingh Onnes, Compt. rend. **174**, 1395 (1922); Ann. de phys. [9] **19**, 239 (1923).
64) Liveing und Dewar, Phil. Mag. [3] **40**, 268 (1895).
65) Kamerlingh Onnes und Perrier, Akad. Amsterd. **18**, 937 (1910); **20**, 803 (1912); Commun. Leiden Nr. 139a u. 139d (1914); Compt. rend. de l'Acad. franç. **158**, 941, 1074 (1914); vgl. auch Oosterhuis, Commun. Leiden Nr. 139b (1914).
65a) G. N. Lewis, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 2027 (1924).
66) Fleming und Dewar, Proc. Roy. Soc. **60**, 358 (1896).
66a) Breit und Kamerlingh Onnes, Akad. Amsterd. **33**, 705 (1924).
67) Chaudier, Compt. rend. de l'Acad. franç. **156**, 1008 (1913); Ann. de phys. [9] **2**, 127 (1914).
68) Dewar, Chem. News **73**, 40 (1896); Proc. Roy. Soc. **73**, 251 (1904).
69) Kamerlingh Onnes und Crommelin, Commun. Leiden Nr. 121c, S. 30 (1911); Akad. Amsterd. **20**, 73 (1911).
70) Dewar, Proc. Roy. Soc. A **85**, 597 (1911).
71) Wahl, Zt. f. physik. Chem. **84**, 112 (1913); Proc. Roy. Soc. A **88**, 61 (1913).
72) Estreicher, Bull. Acad. Cracow. 1903, S. 831; s. auch Zt. f. physik. Chem. **85**, 432 (1913).
73) L. W. Winkler, Ber. D. chem. Ges. **24**, 3609 (1891).
74) Ch. Bohr und Bock, Wiedem. Ann. d. Phys. **44**, 316 (1891).
75) Geffcken, Zt. f. physik. Chem. **49**, 251, (1904).
76) Chr. Bohr, Zt. f. physik. Chem. **71**, 47 (1910).
77) Luther und Goldberg, Zt. f. physik. Chem. **56**, 46 (1906).
78) Carlson, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 1027 (1911).
79) Krogh, Skand. Arch. f. Physiolog. **23**, 224 (1910).
80) Timofejeff, Zt. f. physik. Chem. **6**, 141 (1890).
81) Christow, Zt. f. physik. Chem. **79**, 456 (1912).
81a) F. Fischer und Pfleiderer, Ges. Abh. z. Kenntn. d. Kohle **5**, 567; Zt. f. anorg. Chem. **124**, 61 (1922).
82) G. Müller, Zt. f. physik. Chem. **81**, 483 (1912).
83) v. Hammel, Zt. f. physik. Chem. **90**, 121 (1915).
83a) Becker, Phil. Mag. [6] **45**, 581 (1923).
84) Sieverts und Hagenacker, Zt. f. physik. Chem. **68**, 115 (1909); Sieverts, Zt. f. Elektrochem. **16**, 707 (1910); Sieverts und Krumbhaar, er. D. chem. Ges. **43**, 893 (1910); Zt. f. physik. Chem. **74**, 277 (1910).
85) Heyn, Zt. f. anorg. Chem. **39**, 1 (1904).
86) Mond, Ramsay und Shields, Zt. f. physik. Chem. **19**, 25 (1896); **25**, 657 (1898).
87) Engler und L. Wöhler, Zt. f. anorgan. Chem. **29**, 1 (1902).
87a) Willstätter, Ber. D. chem. Ges. **54**, 113 (1921).
88) Homfray, Zt. f. physik. Chem. **74**, 129, 687 (1910).
88a) Freundlich „Kapillarchemie" 2. Aufl., S. 139ff.
89) J. A. Wilson, Phys. Review [2] **16**, 8 (1920).
90) Regnault, Compt. rend. de l'Acad. franç. **26**, 4, 155 (1848); **34**, 863 (1852); Ann. de chim. et phys. [3] **36**, 385 (1852); Ann de chim. et pharm. **68**, 221 (1848); **84**, 207 (1852).
91) Leduc, Ann. de chim. et phys. [7] **15**, 18 (1898).
92) Kreusler, Landwirtsch. Jahrb. **14**, 305 (1885); Ber. D. chem. Ges. **20**, 991 (1887).
93) Lewys, Compt. rend. de l'Acad. franç. **31**, 725 (1850); **33**, 345 (1851); **34**, 5 (1852).
94) Blochmann, Lieb. Ann. **237**, 39 (1887).
95) Högbom, Jahrb. f. Mineralog. 1897 I, S. 43; Dumas, Compt. rend. de l'Acad. franç. **94**, 589 (1882); Roland, Mém. Acad. Belg. 1886; Arrhenius, „Kosmische Physik", II; Lode, „Atmosphäre" im Handb. d. Hgyiene v. Rubner, Gruber, Ficker, Bd. I, Leipzig 1911, S. 365ff.
96) Regnault, Mém. de l'Inst. de France **21**, 624 (1847); vgl. auch Magnus, Pogg. Ann. **61**, 247 (1844).
97) Dibbits, Zt. f. analyt. Chem. **15**, 144 (1876).
98) Morley, Zt. f. analyt. Chem. **24**, 533 (1885).
99) Gautier, „Les gaz combustibles de l'air", Paris 1901; Compt. rend. de l'Acad. franç. **127**, 693 (1898); **130**, 1353, 1677 (1900); **131**, 13, 86, 535, 647, 1276 (1900); **136**, 598 (1903); Ann. de chim. et phys. [7] **22**, 5 (1901).

100) Rayleigh, Philos. Mag. [6] **3**, 416 (1902); vgl. Leduc, Compt. rend. de l'Acad. franç. **135**, 860 (1902).
101) Zenger, Wien. Akad. Ber. **24**, 79 (1857).
102) Hartley, Journ. Chem. Soc. **39**, 57, 111 (1881); vgl. Schöne, Zt. f. anorgan. Chem. **6**, 333 (1894); **7**, 49 (1894).
103) Lenard, Wiedem. Ann. d. Phys. **51**, 232 (1894); [4] **1**, 503 (1900).
104) Hayhurst und Pring, Journ. Chem. Soc. **97**, 868 (1910); Proc. Roy. Soc. A **90**, 204 (1914).
105) Schönbein, N. Repert. Pharm. **18**, 364 (1869).
106) Schöne, Ber. D. chem. Ges. **26**, 3011 (1893); **27**, 1233 (1894).
107) Rayleigh und Ramsay, „The Gases of the Atmosphere",
108) Travers, „Experimentelle Untersuchung von Gasen", Braunschweig 1905, S. 116; vgl. Ramsay, Zt. f. physik. Chem. **44**, 74 (1903).
109) Jensen, Compt. rend. de l'Acad. franç. **101**, 111, 649 (1885); **102**, 1352 (1886); **106**, 1118 (1888); **107**, 672 (1888).
110) Drucker, Zt. f. physik. Chem. **68**, 616 (1909).
111) Baur, „Kurzer Abriß der Spectroskopie und Kolorimetrie" Leipz. 1907, S. 97.
112) Dolezalek, Zt. f. physik. Chem. **71**, 196 (1910).
113) Inglis, Proc. Phys. Soc. **20**, 640 (1906).
114) Vogel, Ann. d. Phys. [4] **43**, 1235 (1914).
115) Tsakalotos, Zt. f. physik. Chem. **73**, 743 (1910).
115a) Eucken, Lieb. Ann. **440**, 111 (1924).
116) K. Schmitt, Ann. d. Phys. [4] **30**, 393 (1909).
117) Yen, Phil. Mag. [6] **38**, 582 (1919).
118) S. Weber, Ann. d. Phys. [4] **54**, 437 (1918).
119) Soddy und Berry, Proc. Roy. Soc. A **83**, 254 (1910).
120) Eucken, Phys. Ztschr. **12**, 1101 (1911).
121) E. Erdmann, Ber. D. chem. Ges. **43**, 1702, 1708 (1910); Ergebn. d. Arb. d. Kön. Aeronaut. Instit. Lindenberg **6**, 223 (1911).
122) Guye und Germann, Compt. rend. de l'Acad. franç. **159**, 155 (1914).
123) Pasteur, Compt. rend. de l'Acad. franç. **50**, 302 (1860).
124a) Nordenskiöld, Compt. rend. de l'Acad. franç. **77**, 463 (1873); Pogg. Ann **151**, 144 (1874); Tissandier, Compt. rend. de l'Acad. franç. **83**, 75 (1876); v. Lasaulx, Mineral.-Petrog. Mitt. [2] **3**, 517 (1880).
124b) Hartley, Proc. Roy. Soc. A **85**, 271 (1911).
125) Wigand, Phys. Ztschr. **17**, 396 (1916).
126) Wegener, Phys. Ztsch. **12**, 170, 214 (1911); Zt. f. anorg. Chem. **75**, 107 (1911).
127) Coehn, Ber. D. chem. Ges. **43**, 884 (1910).
128) Morley, Amer. Journ. Sci. [3] **9**, 1 (1875); **18**, 168 (1879); **22**, 417 (1881); Amer. Chem. Journ. **3**, 275 (1881).
129) Guye, Journ. de chim. phys. **15**, 561 (1917), s. auch Compt. rend. de l'Acad. franç. **154**, 1424 (1912).
130) Regnault, Ann. de chim. et phys. [3] **1**, 327 (1841); vgl. Crafts, Compt rend. de l'Acad. franç. **106**, 1662 (1888).
131) Leduc, Compt. rend. de l'Acad. franç. **113**, 186 (1891).
132) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **53**, 134 (1893).
133) Amagat, Ann. de chim. et phys. [5] **19**, 345 (1880); **22**, 353 (1881); **28**, 456, 464 (1883); Compt. rend. de l'Acad. franç. **99**, 1153 (1884).
133a) Penning, Arch. néerland. [III A] **7**, 172 (1924).
134) Koch, Ann. d. Phys. [4] **26**, 551 (1908); **27**, 311 (1908).
134a) Holborn und Otto, Zt. f. Phys. **23**, 77 (1924).
134b) Cath und Kamerlingh Onnes, Comm. Phys. Labor. Leiden Nr. 156 (1922).
134c) Lit. s. bei Kuenen, „Die Eigenschaften der Gase" (1919).
134d) Kuenen, Verschoylen und van Urk, Akad. Wetensch. **31**, 511 (1923).
135) Amagat, Compt. rend. de l'Acad. franç. **74**, 1299 (1872).
136) Rankine, Proc. Roy. Soc. A **83**, 265 (1910).
137) Gilchrist, Phys. Ztschr. **14**, 160 (1913).
138) Millikan, Ann. d. Phys. [4] **41**, 759 (1913).
139) Magini, Atti dei Lincei [5] **19**, II, 184 (1910).

140) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 58 (1862).
141) E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1 (1876).
142) Witkowski, Rozpr. Akad. Krakau **32**, 128; Phil. Mag. **42**, 1 (1896).
143) Swann, Proc. Roy. Soc. A **82**, 147 (1909).
144) Scheel und Heuse, Ann. d. Phys. [4] **37**, 79 (1911); s. auch Zt. f. Sauerstoff- u. Stickstoff-Ind. **11**, 26, 33 (1919).
145) Moody, Phys. Ztschr. **13**, 383 (1912).
146) Partington, Phys. Ztschr. **14**, 969 (1913); Proc. Roy. Soc. A **100**, 27 (1921).
146a) Partington und Shilling, Trans. Faraday Soc. **18**, 386 (1923).
147) Holborn und Jakob, Preuß. Akad. Ber. 1914, S. 213.
148) Grüneisen und Merkel, Ann. d. Phys. [4] **66**, 344 (1922).
149) Schöler, Ann. d. Phys. [4] **45**, 913 (1914).
150) Hercus und Laby, Proc. Roy. Soc. A **95**, 190 (1919).
151) Traub, Ann. d. Phys. [4] **61**, 533 (1920).
151a) Quarder, Ann. d. Phys. [4] **74**, 255 (1924).
151b) Zwetsch, Zt. f. Phys. **19**, 398 (1923).
152) L. W. Winkler, Ber. D. chem. Ges. **34**, 1408 (1901).
153) Adenay und Becker, Phil. Mag. [6] **38**, 317 (1919); **39**, 385 (1920); **42**, 87 (1921).
154) Carlson, Zt. f. angew. Chem. **26**, 713 (1913).
155) Mc Arthur, Journ. of Phys. Chem. **20**, 495 (1916).
156) Cailletet, Compt. rend. de l'Acad. franç. **84**, 1270 (1877); **86**, 97 (1878).
157) S. bei Travers, „Experimentelle Untersuchungen von Gasen" Braunschweig 1905; ferner Wroblewski, Wiedem. Ann. **25**, 371 (1885).
158) Linde, Wiedem. Ann. **57**, 328 (1896); s. auch Ber. D. chem. Ges. **32**, 925 (1899).
159) S. bei Travers, „Experimentelle Untersuchungen von Gasen", Braunschweig 1905, S. 197ff.
160) Linde, D.R.P. 88824 (1895).
161) Claude u. a., D.R.P. 192594 (1902).
162) S. bei Kausch, „Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung flüssiger Luft", Weimar 1913, S. 80ff., 221ff.
163) Pictet, D.R.P. 162702 u. 165268 (1901), 169359 u. 178246 (1906).
164) A. Ladenburg und Krügel, Ber. D. chem. Ges. **32**, 1415 (1899).
165) Wroblewski, Compt. rend. de l'Acad. franç. **98**, 982 (1884).
166) Olszewski, Compt. rend. de l'Acad. franç. **99**, 184 (1884).
167) Baly, Phil. Mag. [5] **49**, 517 (1900).
168) K. T. Fischer und Alt, Ann. d. Phys. [4] **9**, 1182 (1902).
169) Inglis, Phil. Mag. [6] **11**, 640 (1906).
170) Stock, Ber. D. chem. Ges. **37**, 1432 (1904).
171) Wroblewski, Wien. Monatsh. **6**, 621 (1885).
172) Mc Lennan und Keys, Phil. Mag. [6] **26**, 876 (1913).
173) Linde, D. R. P. 100146 (1897).
174) D. R. G. M. 641615.
175) Heylandt, D. R. P. 250263 (1910) und 255860 (1912).
176) Kayser und Runge, Preuß. Akad. Ber. 1893.
177) Posejpal, Ann. d. Phys. [4] **53**, 629 (1917).
178) Occhialini und Bodareu, Ann. d. Phys. [4] **42**, 67 (1913).
179) Verain, Ann. de Phys. [9] **1**, 255, 523 (1914).
180) Collie und Tickle, Journ. Chem. Soc. **75**, 710 (1899).
181) v. Baeyer und Villiger, Ber. D. chem. Ges. **34**, 2679, 3612 (1901); **35**, 1764 (1902) u. f. Jahrgänge.
182) Walker, Ber. D. chem. Ges. **34**, 4115 (1901); Walden, ebenda **34**, 4185 (1901); **35**, 1764 (1902); Sackur, ebenda **35**, 1242 (1902); Coehn, ebenda **35**, 2672, (1902).
183) A. Werner, Lieb. Ann. **322**, 296 (1902).
184) Kehrmann, Lieb. Ann. **372**, 287 (1910).
184a) Piccard, Helv. chim. Acta **7**, 800 (1924).
185) Archibald und Mc Intosh, Journ. Chem. Soc. **85**, 919 (1904); vgl. auch Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1273 (1912); Steele, Mc Intosh und Archibald, Phil. Trans. Roy. Soc. A **205**, 99 (1905).

185a) Vorländer, Zt. f. angew. Chem. **35**, 249 (1922).
186) St. Goldschmidt, Ber. D. chem. Ges. **55**, 3194, 3197 (1922) u. spätere Arb.
187) Ebler und Krause, Zt. f. anorg. Chem. **71**, 150 (1911).
188) Bredig und v. Antropoff, Zt. f. Elektrochem. **12**, 587 (1906).
189) Bellucci und Clavari, Gazz. chim. **36**, I, 58 (1906); vgl. Foerster, Zt. f. Elektrochem. **13**, 414 (1907).
190) S. hierzu die Arbeiten von Hantzsch und seiner Schule, ferner Stieglitz, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112 (1903).
191) Reicher, Lieb. Ann. **128**, 257 (1885).
192) W. Ostwald, J. f. prakt Chem. [2] **35**, 112 (1887).
193) Arrhenius, Zt. f. physik. Chem. **1**, 110 (1887).
194) Spohr, Zt. f. physik. Chem. **2**, 194 (1888).
195) Shields, Zt. f. physik. Chem. **12**, 167 (1893).
196) Koelichen, Zt. f. physik. Chem. **33**, 129 (1900); vgl. jedoch Auerbach, und Pick, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **38**, 270 (1911).
197) Osaka, Zt. f. physik. Chem. **35**, 661 (1900).
198) Francis, Geake und Roche, Journ. Chem. Soc. **101**, 2358 (1912); **103** 1722 (1913); **107**, 1651 (1915).
199) Kohlrausch, Preuß. Akad. Ber. 1901, S. 1026; 1902, S. 572, 581; 1904 S. 1215; s. auch Kohlrausch und Holborn, „Das Leitvermögen der Elektrolyte", 2. Aufl., Leipzig 1916.
200) Hägglund, Ark. f. Kemi **4**, Nr. 11, S. 1 (1911); Chem. Zentralbl. 1911, II, 825.
201) Chapman und Mc Mahon, Journ. Chem, Soc. **95**, 135, 955 (1909).
201a) Bodenstein und Dux, Zt. f. physik. Chem. **85**, 297 (1913); Bodenstein, Zt. f. Elektrochem. **19**, 836 (1913).
202) Luther und Goldberg, Zt. f. physik. Chem. **56**, 43 (1906).
203) Bruner, Anz. Akad. Krak. 1910 A, S. 516.
204) v. Baeyer, Ber. D. Chem. Ges. **3**, 66 (1870).
205) Weigert, „Die chemischen Wirkungen des Lichts", Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 1911.
206) O. Warburg, Zt. f. Elektrochem. **28**, 70, 449 (m. Negelein) (1922); Zt. f. physik. Chem. **102**, 235 (1922) (m. Negelein); Naturwissenschaften **10**, 647 (1922); **11**, 159 (1923); Biochem. Zt. **136**, 266 (1923); Biochem. Zt. **152**, 479 (1924).
206a) Meyerhof, Biochem. Zt. **150**, 1 (1924).
207) Bodländer, „Langsame Verbrennung", Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr. 1899, S. 387.
208) V. Meyer und Freyer, Ber. D. chem. Ges. **25**, 622 (1892).
209) Dewar, Chem. News **67**, 210 (1893); **73**, 40 (1896).
210) Bodenstein, Zt. f. physik. Chem. **46**, 725 (1903); **53**, 166 (1905).
211) S. hierzu die ältere Literatur, Döbereiner, Journ. f. Chem. u. Phys. **38**, 321; **63**, 465 u. a.; Dulong und Thénard, Ann. d. chim. et phys. **23**, 440; **24**, 380; Fleischl, Journ. f. Chem. u. Phys. **39**, 142, 201, 351.
212) Eggert, Zt. f. Elektrochem. **20**, 370 (1914); **21**, 349 (1915).
213) K. A. Hofmann u. Ebert, Ber. D. chem. Ges. **49**, 2369 (1915).
214) Paal und Hartmann, Ber. D. chem. Ges. **43**, 243 (1910); Journ. f. prakt. Chem. [2] **80**, 337 (1909).
215) Sabatier, Compt. rend. de l'Acad. franç. **142**, 1394 (1906).
216) W. Ostwald, „Über Katalyse", Vortrag 1902.
217) M. Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. franç. **125**, 271 (1897); Ann. de chim. et phys. [7] **13**, 30 (1898).
218) Dixon, Chem. News **46**, **151** (1882).
219) M. Traube, Ber. D. chem. Ges. **18**, 1890 (1885).
220) B. Baker, Journ. Chem. Soc. **47**, 349 (1885).
221) van't Hoff, „Etudes de dynamique chimique" 1884, S. 54.
221a) Armstrong, Journ. Chem. Soc. **83**, 1088 (1903).
222) Dixon, Journ. Chem. Soc. **49**, 94, 384 (1886).
222a) Wieland, Ber. D. chem. Ges. **45**, 679, 2606 (1912).
223) L. Meyer, Ber. D. chem. Ges. **19**, 1099 (1884).
223a) v. Wartenberg und Sieg, Ber. D. chem. Ges. **53**, 2192 (1920).

224) Dixon, Ber. D. chem. Ges. **38**, 2419 (1905).
225) Schönbein, J. f. prakt. Chem. **74**, 331 (1858).
226) Jorissen und Reicher, Zt. f. physik. Chem. **31**, 142 (1899).
227) Jorissen, Zt. f. physik. Chem. **22**, 34 (1896).
228) Gros, Zt. f. physik. Chem. **37**, 157 (1901).
229) Gebhard, Zt. f. angew. Chem. **22**, 2484 (1909); **23**, 820 (1910); Ber. D. chem. Ges. **43**, 751 (1910).
230) Stobbe, Zt. f. Elektrochem. **14**, 473 (1908).
231) Weigert, Ber. D. chem. Ges. **43**, 951 (1910).
232) Mumm, Zt. f. physik. Chem. **59**, 459 (1907).
233) Stobbe, Lieb. Ann. **359**, 5 (1908).
234) Schaum, Eders Jahrb. 1909, S. 120.
235) Eder, „Photochemie", 1906, S. 176.
236) Lumière, Zt. f. wiss. Photogr. **3**, 298 (1905).
237) Roloff, Zt. f. physik. Chem. **13**, 327 (1894); **26**, 337 (1898).
238) Winther, Zt. f. wiss. Photogr. **7**, 409 (1909).
239) S. u. a. Plotnikoff, Zt. f. physik. Chem. **58**, 214 (1907).
240) Coehn, Ber. D. chem. Ges. **43**, 880 (1910).
241) Baker, Journ. Chem. Soc. **81**, 401 (1902).
241a) Tramm, Zt. f. physik. Chem. **105**, 356 (1923).
242) Ciamician und Silber, Ber. D. chem. Ges. **33**, 2911 (1900); **34**, 1531 (1901) u. a.
243) Koenig, Zt. f. Elektrochem. **21**, 284 (1915).
244) Mitscherlich, Ber. D. chem. Ges. **26**, 164 (1893).
245) Falk, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1517 (1906).
246) Emich, Wien. Monatsh. **18**, 6 (1897).
247) Mitscherlich, Ber. D. chem. Ges. **26**, 399 (1893).
248) Centnerszwer, Zt. f. physik. Chem. **26**, 1 (1898); dort auch weitere Literatur.
249) van't Hoff und Mitarb., „Studien zur chemischen Dynamik" 1896, S. 21ff.; vgl. van der Stadt, Zt. f. physik. Chem. **12**, 322 (1893).
250) Döbereiner, Schweigg. Journ. **62**, 96.
251) Liebig, Ann. Chem. u. Pharm. **95**, 116 (1855); Jahresber. 1855, S. 401.
252) Sasaki, Mem. Coll. Sci. Engin. Imper. Univ. Kioto **5**, Nr. 1 (1921); Chem. Zentralbl. 1922, III, S. 20.
253) Nernst und Brunner, Zt. f. physik. Chem. **47**, 52 (1904).
254) Bodenstein und Fink, Zt. f. physik. Chem. **60**, 58 (1907).
255) Literatur s. b. Rowe, Zt. f. physik. Chem. **59**, 41 (1907).
256) Bodenstein, Zt. f. physik. Chem. **29**, 665 (1899).
257) Bone und Wheeler, Phil. Trans. Roy. Soc. A **206**, 1 (1906).
257a) Bone, Ber. D. chem. Ges. **46**, 5 (1913).
258) Bodenstein und Karo, Zt. f. physik. Chem. **75**, 30 (1910).
259) Bodenstein und Fink, Zt. f. physik. Chem. **60**, 1 (1907).
259a) van't Hoff, „Studien zur chemischen Dynamik" 1896, S. 76.
259b) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1139 (1915).
260) Nernst, Theoretische Chemie, 8./10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 754.
261) Weiteres s. bei Bodländer[207]), Nernst[260]).
262) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. franç. **93**, 18 (1881).
263) Nernst, Theoretische Chemie, 8./10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 769.
264) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. franç. **112**, 16 (1891); Ann. de chim. et phys. [6] **23**, 485 (1891).
265) Haber, „Thermodynamik technischer Gasreaktionen", München u. Berlin 1905, S. 282ff.
266) Mallard und Le Chatelier, „Recherches expériment. et théor. sur la combustion", Ann. des mines 1883; Nernst, „Physikalisch-Chemische Betrachtungen über den Verbrennungsprozeß", Berlin 1905.
267) Thomsen, „Thermochem. Untersuchungen", Leipzig 1886.
268) Louguinine, Ann. de chim. et phys. [5] **27**, 347 (1882).
269) Stohmann, J. f. prakt. Chem. [2] **19**, 115 (1879).
270) Vgl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, 8./10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 371

271) v. Auwers und Roth, Lieb. Ann. **373**, 267 (1910).
272) Louguinine, Ann. de chim. et phys. [6] **23**, 186 (1893).
273) Stohmann, Zt. f. physik. Chem. **10**, 417 (1892).
274) Nernst, Theoretische Chemie, 8./10. Aufl., Stuttgart 1921, S. 847.
275) Fredenhagen, Zt. anorg. Chem. **29**, 403 (1902).
276) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. franç. **127**, 24 (1898)
277) Foerster und Diethelm, Zt. f. physik. Chem. **62**, 129 (1908).
278) Price, Zt. f. physik. Chem. **27**, 511 (1898).
279) Elbs und Schönherr, Zt. f. Elektrochem. **1**, 468 (1895).
280) Morse, Hopkins und Walker, Amer. Chem. Journ. **18**, 401 (1896); Morse, Ber. D. chem. Ges. **29**, 2828 (1897); Amer. Chem. Journ. **20**, 521 (1898).
281) Küster und Kremann, Zt. f. anorgan. Chem. **41**, 1 (1905).
282) Foerster, Zt. f. Elektrochem. **8**, 515 (1902); **10**, 714 (1904).
283) Westhaver, Zt. f. physik. Chem. **51**, 83 (1905).
284) Nernst und v. Wartenberg, Zt. f. physik. Chem. **56**, 544 (1906).
285) Brönsted, Zt. f. physik. Chem. **62**, 385 (1908); **65**, 84, 744 (1909).
286) Coehn und Osaka, Zt. f. anorgan. Chem. **34**, 86 (1903).
287) Vgl. namentlich Bennewitz, Zt. f. physik. Chem. **72**, 202 (1910).
288) Coehn und Neumann, Zt. f. Phys. **20**, 54, 68 (1923); Coehn, Zt. f. Elektrochem. **29**, 1 (1923).
289) M. Traube, Ber. D. chem. Ges. **26**, 1471 (1893).
290) Engler, Acad. Leopoldina (1879).
291) Engler und Weißberg, „Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation", Braunschweig 1904.
292) Bach, Compt. rend. de l'Acad. franç. **124**, 951 (1897).
293) Engler und Wild, Ber. D. chem. Ges. **30**, 1669 (1897).
294) Manchot, Lieb. Ann. **314**, 177 (1901); **316**, 318, 331 (1901).
295) H. Erdmann und Köthner, Lieb. Ann. **294**, 66 (1897).
296) Engler, Ber. D. chem. Ges. **33**, 1111 (1900).
297) Manchot, Ber. D. chem. Ges. **39**, 1170 (1906).
298) K. A. Hofmann und Hiendlmaier, Ber. D. chem. Ges. **39**, 3184 (1906).
299) M. Traube, Ber. D. chem. Ges. **19**, 1111 (1886).
300) Vgl. bes. Richarz, Verh. d. Physik. Ges. Berlin 1887; Zt. f. anorgan. Chem. **37**, 78 (1904).
301) Engler und Weißberg, Ber. D. chem. Ges. **31**, 3055 (1898).
302) S. z. B. [290]), [291]), ferner Engler und Frankenstein, Ber. D. chem. Ges. **34**, 2939 (1901); Demole, ebenda **11**, 315, 1302 (1878).
303) v. Stepski, Monatsh. f. Chem. **23**, 773 (1902); Weger, Ber. D. chem. Ges. **36**, 309 (1903); Engler, ebenda **12**, 2186 (1879).
304) Literatur s. bei Engler und Weißberg[291]), S. 72ff.
305) Thiele, Ber. D. chem. Ges. **33**, 666 (1900).
306) Gomberg, Ber. D. chem. Ges. **33**, 3150 (1900) u. ff. Jahrg.
307) Staudinger, Ber. D. chem. Ges. **41**, 1493 (1908).
308) Bamberger, Ber. D. chem. Ges. **33**, 121 (1900); **36**, 836 (1903).
309) Harries und Stähler, Lieb. Ann. **330**, 216, 264 (1904).
310) Ciamician, Ber. D. chem. Ges. **42**, 567 (1909).
311) Tschugaew, Ber. D. chem. Ges. **42**, 51 (1909).
312) Bodländer, Zt. f. angew. Chem. **9**, 583 (1896).
313) Manchot und Herzog, Ber. D. chem. Ges. **33**, 1742 (1900); Zt. f. anorg. Chem. **27**, 397 (1901).
314) Manchot, Ber. D. chem. Ges. **34**, 2479 (1901).
315) Manchot und Richter, Ber. D. chem. Ges. **39**, 320, 488 (1900).
316) Job, Compt. rend. de l'Acad. franç. **134**, 1052 (1902); **136**, 45 (1903); Ann. de chim. et phys. [7] **20**, 253 (1900).
317) Schönbein, J. f. prakt. Chem. **81**, 16 (1860).
318) H. Biltz und Mitarb., Lieb. Ann. **305**, 165 (1899); **308**, 1 (1899); **321**, 1 (1902); **324**, 310 (1902).
319) Schönbein, J. f. prakt. Chem. **75**, 108 (1858).
320) Manchot und Wilhelms, Lieb. Ann. **325**, 93, 105, 125 (1902).

321) Manchot und Glaser, Zt. f. anorg. Chem. **27**, 43 (1901).
322) Just, Zt. f. physik. Chem. **63**, 385 (1908).
322a) Skrabal, Zt. f. anorg. Chem. **42**, 60 (1904).
323) Haber und Bran, Zt. f. physik. Chem. **34**, 513 (1900); **35**, 81 (1900); s. auch Haber, Physik. Ztschr. **1**, 419 (1900).
324) Richarz und Lonnes, Zt. f. physik. Chem. **20**, 144 (1896).
325) Wicke, Zt. f. Chem. 1865, S. 89 u. 305.
326) v. Baeyer und Villiger, Ber. D. chem. Ges. **33**, 1582 (1900).
327) Jorissen, Zt. f. physik. Chem. **23**, 667 (1897).
328) Keßler, Pogg. Ann. **113**, 142 (1861); **118**, 60 (1863); **119**, 218 (1863).
329) Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. **75**, 99 (1858).
330) Luther und Schilow, Zt. f. physik. Chem. **46**, 777 (1903).
331) Luther und Rutter, Zt. f. anorgan. Chem. **54**, 27 (1907).
332) Manchot, Lieb. Ann. **325**, 105 (1902); weitere Literatur s. bei Schilow, Zt. f. physik. Chem. **42**, 643 (1903).
333) J. Wagner, Zt. f. physik. Chem. **28**, 61 (1899).
334) Jorissen und Reicher, Zt. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 431 (1903).
335) Schükarew, Zt. f. physik. Chem. **38**, 353 (1901).
336) Seubert und Karstens, Zt. f. anorg. Chem. **50**, 53 (1906); **56**, 357 (1908).
337) De Lury, Journ. of phys. Chem. **7**, 239 (1903).
338) Bray, Zt. f. physik. Chem. **54**, 491 (1906).
339) Jablczynski, Zt. f. anorgan. Chem. **60**, 38 (1908).
340) Weinland und Friedrich, Ber. D. chem. Ges. **38**, 3784 (1905); **39**, 4042 (1906).
341) Manchot und Kraus, Ber. D. chem. Ges. **39**, 3512 (1906).
342) Luther und Mc Dougall, Zt. f. physik. Chem. **52**, 199 (1908).
343) Luther, Zt. f. Elektrochem. **13**, 437 (1907).
344) Heumann, Ber. D. chem. Ges. **16**, 139 (1883).
345) L. Wöhler, Ber. D. chem. Ges. **36**, 3475 (1903).
346) Bredig und Müller v. Berneck, Zt. f. physik. Chem. **31**, 258 (1899); Bredig und Ikeda, Zt. f. physik. Chem. **37**, 1 (1901); Bredig und v. Antropoff, Zt. f. Elektrochem. **12**, 585 (1906).
347) Titoff, Zt. f. physik. Chem. **45**, 641 (1903).
348) Schönbein, Preuß. Akad. Ber. 1856, S. 580.
349) Loew, J. f. prakt. Chem. [2] **18**, 298 (1878).
350) W. Traube, Ber. D. chem. Ges. **43**, 763 (1910); **44**, 3141 (1911).
351) Bach, Compt. rend. de l'Acad. franç. **124**, 951 (1897); Chodat und Bach, Ber. D. chem. Ges. **35**, 1275, 2466, 3943 (1902); **36**, 600, 1756 (1903).
351a) Engler und Wild, Ber. D. chem. Ges. **30**, 1669 (1897).
352) Engler und Herzog, Zt. f. physiolog. Chem. **59**, 327 (1909).
353) Euler und Bolin, Zt. f. physikal. Chem. **69**, 187 (1909).
353a) Wieland, Ber. D. chem. Ges. **45**, 484 (1912); **46**, 3327 (1913); **47**, 2085 (1914); **54**, 2353 (1921); **55**, 3639 (1922) (Vortrag).
354) Henrich, Ber. D. chem. Ges. **48**, 2006 (1915).
355) Binder und Weinland, Ber. D. chem. Ges. **46**, 255 (1913).

Literatur zu Ozon.

356) Soret, Lieb. Ann. **130**, 95 (1864).
357) Mohr, Pogg. Ann. **91**, 625 (1854).
358) Hartley, Journ. Chem. Soc. **39**, 57 (1881).
359) Pring, Proc. Roy. Soc. A **90**, 204 (1914); Chem. News **109**, 73 (1914).
360) Strutt, Proc. Roy. Soc. A **93**, 577 (1917); **94**, 260 (1918).
361) Nasini und Porlezza, Atti dei Lincei [5] **21**, II, 740, 803 (1912).
362) Meißner, „Unters. über den Sauerstoff", Hannover 1863; „Neue Untersuchungen über den elektrisierten Sauerstoff", Göttingen 1869.
363) Berthelot, Ann. de chim. et phys. [5] **12**, 453 (1877).
364) v. Babo, Ann. Pharm. Suppl. **2**, 297 (7862|63).
365) Houzeau, Compt. rend. de l'Acad. franç. **70**, 1286 (1870).

366) Shenstone und Priest, Journ. Chem. Soc. **63**, 938 (1893).
367) Harries, Lieb. Ann. **343**, 341 (1905).
368) Riesenfeld und Schwab, Ber. D. chem. Ges. **55**, 2088 (1922); Zt. f. Phys. **11**, 12 (1922); Riesenfeld, Zt. f. Elektrochem. **29**, 119 (1923).
369) A. Ladenburg, Ber. D. chem. Ges. **31**, 2830 (1898); **34**, 1834, 3849 (1901).
370) Beill, Wien. Monatsh. **14**, 71 (1893).
371) Mailfert, Bull. Soc. Chim. [2] **34**, 674 (1880).
372) v. Wartenberg und Mair, Zt. f. Elektrochem. **19**, 879 (1913).
372a) H. Becker, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **3**, 243 (1923).
373) Kausch, Elektrochem. Zt. **12**, 69, 201 (1905).
374) Guilleminot, Compt. rend. de l'Acad. franç. **136**, 1653 (1903).
375) Elworthy, Elektrochem. Zt. **11**, 1 (1904).
376) Erlwein, „Herstellung und Verwendung des Ozons", Vortrag Leipzig 1912.
377) E. Warburg und Leithäuser, Ann. d. Phys. [4] **28**, 17 (1909); E. Warburg, Zt. f. techn. Phys. **4**, 450 (1923).
378) Lechner, Zt. f. Elektrochem. **17**, 414 (1911); **21**, 309 (1915).
379) Fröhlich, Elektrotechn. Zt. **12**, 340 (1901).
380) E. Warburg, Preuß. Akad. Ber. 1900, 712.
381) Chassy, Compt. rend. de l'Acad. franç. **133**, 789 (1901); **134**, 1298 (1902).
382) Puschin und Kautschew, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **46**, 576, (1914); s. auch Becker, Mitt. Siemens-Konz. I, 1 (1920).
383) Starke, Zt. f. Elektrochem. **29**, 358 (1923).
383a) H. Fischer, Zt. f. phys. Chem. **104**, 74 (1923).
383b) Hartmann, Journ. Amer. Electr. Soc. **44**, 227 (1923).
383c) Chassy, Compt. rend. de l'Acad. franç. **178**, 1484 (1924).
384) Russ, Zt. f. Elektrochem. **12**, 409 (1906).
385) Ehrlich und Russ, Zt. f. Elektrochem. **19**, 330 (1913).
386) Goldstein, Ber. D. chem. Ges. **36**, 3042 (1903).
387) Briner und Durand, Compt. rend. de l'Acad. franç. **145**, 1272 (1907).
388) E. Warburg, Preuß. Akad. Ber. 1900, S. 712.
389) E. Warburg, Preuß. Akad. Ber. 1903, S. 1011; Ann. d. Phys. [4] **17**, 1 (1905); **13**, 464 (1904).
390) Krüger und Moeller, Physik. Ztschr. **13**, 1040 (1912); Moeller, Diss., Danzig 1912; Krüger, Nernst-Festschr. 240 (1912).
391) E. Warburg, Ann. d. Phys. [4] **20**, 743 (1906).
392) Cermak, Ber. D. phys. Ges. **4**, 268 (1906).
393) Anderegg, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2581 (1917).
394) Krebs, Wied. Ann. **22**, 139 (1884).
395) Soret, Lieb. Ann. **138**, 45 (1866); Suppl. V, 148 (1867); Compt. rend. de l'Acad. franç. **56**, 390 (1863).
396) Mc Leod, Chem. News **65**, 262 (1892); **69**, 80, 1015 (1894).
397) Targetti, Nuovo Cim. [4] **10**, 360 (1899).
398) F. Fischer und Massenez, Zt. f. anorgan. Chem. **52**, 202, 229 (1906).
399) Hauser und Herzfeld, Ber. D. chem. Ges. **48**, 895 (1915).
400) F. Fischer und Bendixsohn, Zt. f. anorgan. Chem. **61**, 13, 153 (1909).
401) Kremann, Zt. f. anorgan. Chem. **36**, 402 (1903).
402) Gräfenberg, Zt. f. Elektrochem. **8**, 297 (1902).
403) Archibald und v. Wartenberg, Zt. f. Elektrochem. **17**, 812 (1911).
404) Ruer, Zt. f. physik. Chem. **44**, 81 (1903).
405) Bürgin, Dissert. Berlin 1911.
406) Reitlinger, Zt. f. Elektrochem. **20**, 261 (1914).
407) Lenard, Ann. d. Phys. [4] **1**, 486 (1900).
408) F. Fischer und Braehmer, Physikal. Zt. **6**, 576 (1905).
409) Johnson und Mc Intosh, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 1146 (1909).
410) van Aubel, Compt. rend. de l'Acad. franç. **150**, 96 (1910).
411) Chapman, Chadwick und Ramsbottom, Journ. Amer. Chem. Soc. **91**, 942 (1907).
412) E. Warburg und Regener, Preuß. Akad. Ber. 1904, S. 1226; Regener, Ann. d. Phys. [4] **20**, 1033 (1906).

412a) Eucken, Zt. f. phys. Chem. **107**, 436 (1923).
412b) Chr. Winther, Zt. f. phys. Chem. **100**, 566 (1921).
413) E. Warburg, Preuß. Akad. Ber. 1912, S. 216; 1913, S. 644; 1914, S. 872; 1915, S. 230; Zt. f. Elektrochem. **27**, 133 (1921).
414) P. und M. Curie, Compt. rend. de l'Acad. franç. **129**, 823 (1899).
415) S. C. Lind, Wien. Monatsh. **33**, 295 (1912).
416) Arnold und Mentzel, Ber. D. chem. Ges. **35**, 2903 (1902).
417) v. Baeyer und Villiger, Ber. D. chem. Ges. **34**, 855 (1901).
418) Harms, Physik. Zt. **5**, 93 (1904); Jahrb. d. Rad- u. Elektron. **1**, 291 (1904).
418a) Schenck, Mihr und Banthien, Ber. D. chem. Ges. **39**, 1506 (1906); Schenck und Breuning, ebenda **47**, 2601 (1914).
419) Rammelsberg, Ber. D. chem. Ges. **1**, 73 (1868).
420) Bellucci, Ber. D. chem. Ges. **8**, 905 (1875).
421) Leeds, Ber. D. chem. Ges. **12**, 2103 (1879); Lieb. Ann. **198**, 30 (1879).
422) Malaquin, Journ. Pharm. et Chim. [7] **3**, 329 (1911).
423) Moissan, Compt. rend. de l'Acad. franç. **129**, 570 (1899).
424) Brunck, Zt. f. anorgan. Chem. **10**, 222 (1895).
425) Orosi (bei Sestini, Chem. Zentralbl. 1895, II, S. 149).
426) Schöne, Lieb. Ann. **196**, 239 (1879).
427) Weiser und Garrison, Journ. of phys. Chem. **25**, 349 (1921).
428) Bloch, Compt. rend. de l'Acad. franç. **148**, 782 (1909).
429) St. Jahn, Zt. f. anorgan. Chem. **42**, 203 (1904); **48**, 260 (1906); **60**, 292, 337 (1908); Ber. D. chem. Ges. **43**, 2319 (1910); Zt. f. analyt. Chem. **50**, 277 (1911).
430) Jannasch und Gottschalk, Journ. pr. Chem. **73**, 497 (1906).
431) Hautefeuille und Chappuis, Compt. rend. de l'Acad. franç. **91**, 228, 281, 762 (1880); **94**, 646 (1882).
432) Otto, Compt. rend. de l'Acad. franç. **124**, 78 (1897).
433) Staedel, Ber. D. chem. Ges. **31**, 3143 (1898).
434) Gröger, Ber. D. chem. Ges. **31**, 3174 (1898).
435) Brunck, Ber. D. chem. Ges. **33**, 2999 (1900).
436) Karrer und Wulf, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2391 (1922).
437) Brühl, Ber. D. chem. Ges. **28**, 2864 (1895).
438) Riesenfeld und Egidius, Zt. f. anorgan. Chem. **85**, 217 (1914).
438a) Wulff, Daniels, Karrer, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2398, 2402 (1922).
439) Schwab, Diss., Berlin 1923; Zt. f. phys. Chem. **110**, 599 (1924).
440) Schwab, Zt. f. Phys. **11**, 188 (1922).
441) Richarz, Ann. d. Phys. [4] **19**, 639 (1906); Jacobs, Diss., Marburg 1904.
442) Olszewski, Wien. Monatsh. **8**, 69 (1887).
443) Troost, Compt. rend. de l'Acad. franç. **126**, 1751 (1898).
443a) Riesenfeld und Beja, Meddel. fr. Kon. Vetensk. Akad. Nobelinst. **6**, No. 7 (1923); Zt. f. anorgan. Chem. **132**, 179 (1923).
443b) Beja, Zt. f. Elektrochem. **29**, 478 (1923).
444) Mulder und van der Meulen, Ber. D. chem. Ges. **15**, 511 (1882); Rec. d. trav. chim. **1**, 73 (1882).
445) van der Meulen, Rec. d. trav. chim. **2**, 69 (1883).
446) Kailan und St. Jahn, Zt. f. anorgan. Chem. **68**, 251 (1910).
447) G. N. Lewis und Randall, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 1970 (1914).
448) Clement, Ann. d. Phys. [4] **14**, 334 (1904).
449) F. Fischer und Marx, Ber. D. chem. Ges. **40**, 1115 (1907).
450) E. Bose, Ann. d. Phys. [4] **9**, 1064 (1902).
451) Coehn, Jahrb. d. Radioaktiv. **7**, 609 (1910).
451a) Manchot und E. Bauer, Zt. f. anorgan. Chem. **133**, 341 (1924).
451b) v. Wartenberg, Ber. D. chem. Ges. **53**, 2192 (1920); Zt. f. phys. Chem. **110**, 285 (1924).
451c) Riesenfeld, Zt. f. phys. Chem. **110**, 801 (1924).
451d) K. A. Hofmann und Kronenberg, Ber. D. chem. Ges. **57**, 1200 (1924).
452) E. Warburg, Preuß. Akad. Ber. 1901, S. 1126; Ann. d. Phys. [4] **9**, 1285 (1902).
453) Loew, Ber. D. chem. Ges. **42**, 4218 (1909); Amer. Journ. Sci. [2] **49** (1870).
454) Manchot, Ber. D. chem. Ges. **42**, 3948 (1909).
455) Brand, Ann. d. Phys. [4] **9**, 468 (1902).

456) Luther, Zt. f. Elektrochem. **8**, 645 (1902); Luther und Inglis, Zt. f. physik. Chem. **43**, 203 (1903).
457) Schönbein, Verh. d. naturf. Ges. Basel **4**, 67 (1842) u. ff.
458) vgl. Loimaranta, Abegg, Luther, Zt. f. Elektrochem. **13**, 33, 34, 289 (1907).
459) Luther und Stuer, Zt. f. Elektrochem. **11**, 832 (1905).
459a) Riesenfeld und Beja, Zt. f. anorgan. Chem. **133**, 245 (1924).
459b) Oberer, Dissert. Basel (1903); s. bes. Foerster, Ber. d. internat. chem. Congr. Berlin (1903) Bd. IV, 447 und „Elektrochemie wässriger Lösungen".
460) Shenstone, Journ. Chem. Soc. **71**, 471 (1897).
461) Perman und Greaves, Proc. Roy. Soc. A **80**, 353 (1908).
462) Chapman und Jones, Journ. Chem. Soc. **97**, 2463 (1910); **99**, 1811 (1911).
463) Clark und Chapman, Journ. Chem. Soc. **93**, 1638 (1908).
464) Rothmund, Nernst-Festschr. S. 391 (1912); Rothmund und Burgstaller, Monatsh. f. Chem. **34**, 665 (1913); **38**, 295 (1917).
465) Fabry und Buisson, Compt. rend. de l'Acad. franç. **156**, 782 (1913).
466) Weigert, Zt. f. physik. Chem. **80**, 78 (1912).
467) v. Bahr, Ann. d. Phys. [4] **33**, 606 (1910).
467a) Krüger und Moeller, Physik. Zt. **13**, 729 (1912).
467b) Tramm, Zt. f. phys. Chem. **105**, 356 (1923).
468) Weigert, Ann. d. Phys. [4] **24**, 254 (1907); Ztschr. f. Elektrochem. **14**, 591 (1908).
469) Bonhoeffer, Zt. f. Phys. **13**, 94 (1922).
470) E. Ladenburg und Lehmann, Ann. d. Phys. [4] **21**, 305 (1906).
471) Griffith und Shutt, Journ. Chem. Soc. **119**, 1948 (1921).
471a) Griffith und Shutt, Journ. Chem. Soc. **123**, 2752 (1923).
471b) Griffith und MacWillie, Journ. Chem. Soc. **123**, 2767 (1923).
472) Dewar, Proc. Roy. Soc. **43**, 1078 (1888).
473) Schuller zit. bei J. Meyer, Journ. prakt. Chem. [2] **72**, 293 (1905).
474) Beger, Zt. f. Elektrochem. **16**, 76 (1910).
475) Richarz und Schenck, Preuß. Akad. Ber. 1903, S. 1102; 1904, S. 490.
476) Stuchtey, Zt. f. wiss. Photogr. **19**, 161 (1920).
476a) Stark, „Prinzipien der Atomdynamik" Leipzig 1910—1915; Jahrb. der Radioakt. u. Elektronik **13**, 395 (1916); **14**, 139 (1917).
477) Trautz und Seidel, Ann. d. Phys. [4] **67**, 527 (1922).
478) Inglis, Journ. Chem. Soc. **83**, 1010 (1903).
479) A. Ladenburg, Ber. D. chem. Ges. **31**, 2510 (1898).
480) Brodie, Proc. Roy. Soc. A **20**, 472 (1872).
480a) Schaum, Physikal. Zt. **6**, 73 (1905).
481) Moufang, Wochenschr. f. Brauerei **28**, 434 (1911).
482) H. Erdmann, Lieb. Ann. **362**, 148 (1908).
483) Harries und Kötschau, Ber. D. chem. Ges. **42**, 3308 (1909).
484) F. Fischer und Tropsch, Ber. D. chem. Ges. **50**, 765 (1916).
485) Pickel, Zt. f. anorgan. Chem. **38**, 307 (1904).
486) Schmidlin, Ber. D. chem. Ges. **43**, 1162 (1910).
487) Manley, Journ. Chem. Soc. **121**, 331 (1921).
488) F. Fischer und Wolf, Ber. D. chem. Ges. **44**, 2961 (1911).
489) Brunck, Ber. D. chem. Ges. **33**, 1832 (1900).
490) Treadwell und Anneler, Zt. f. anorgan. Chem. **48**, 88 (1906); Treadwell, „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie".
491) Manchot und Kampschulte, Ber. D. chem. Ges. **40**, 2891 (1907).
492) Bach, Ber. D. chem. Ges. **35**, 3424 (1902).
493) W. Traube, Ber. D. chem. Ges. **45**, 2201, 3319 (1912); **49**, 1670 (1916).
494) Riesenfeld und Reinhold, Ber. D. chem. Ges. **42**, 2977 (1909).
495) v. Nagy-Ilosva, Ber. D. chem. Ges. **27**, 3500 (1894).
496) Manchot, Ber. D. chem. Ges. **46**, 1089 (1913).
497) Strecker und Thienemann, Ber. D. chem. Ges. **53**, 2096 (1920).
498) Rothmund, Zt. f. Elektrochem. **23**, 170 (1917).
499) Weigert, Ber. D. chem. Ges. **46**, 815 (1913); Zt. f. physik. Chem. **90**, 189 (1915).
500) Clausmann, Compt. rend. de l'Acad. franç. **150**, 1332 (1910).

501) Ray und Anderegg, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 967 (1921).
502) Trillat, D.R.P. 97620 (1895).
503) Harries, Kötschau und Fonrobert, Chem.-Ztg. 1917, S. 117; Ber. D. chem. Ges. **52**, 65 (1919).
504) D.R.P. 273935 (1913); Chem.-Ztg. **38**, Ref. S. 348 (1914); s. auch Reinhardt, D.R.P. 19220 (1882).
505) Wohl und Bräunig, Chem.-Ztg. 1920, S. 157.
506) Heise, Arb. a. d. Kais. Gesundheitsamt **50**, 204, 418 (1915).
Bottler, Techn. Rundsch. **29**, Nr. 6 (1923).
507) Erlwein, Zt. f. Elektrochem. **17**, 764 (1911).
508) Manchot, Ber. D. chem. Ges. **43**, 750 (1910).
509) Engler und Wild, Ber. D. chem. Ges. **29**, 1940 (1896).
510) Böttger, Zt. f. analyt. Chem. **21**, 105 (1882).
511) Böttger, J. f. prakt. Chem. **95**, 311 (1865).
512) Arnold und Mentzel, Ber. D. chem. Ges. **35**, 2902 (1902).
513) F. Fischer und Braehmer, Ber. D. chem. Ges. **39**, 943 (1906).
514) Erlwein und Weyl, Ber. D. chem. Ges. **31**, 3158 (1898).
515) A. Ladenburg und Quasig, Ber. D. chem. Ges. **34**, 1184 (1901); s. auch **36**, 115 (1903).
516) Lechner, Zt. f. Elektrochem. **17**, 412 (1911).
517) Riesenfeld und Bencker, Zt. f. anorg. Chem. **98**, 167 (1916).
518) Czako, J. f. Gasbeleucht. **55**, 768 (1912).
519) Rothmund und Burgstaller, Monatsh. f. Chem. **34**, 693 (1913).
520) Hallwachs, Ann. d. Phys. [4] **30**, 602 (1909).
521) E. Ladenburg und Lehmann, Ber. D. phys. Ges. **4**, 125 (1906).
522) Harries, Zt. f. Elektrochem. **17**, 629 (1911); Ber. D. chem. Ges. **45**, 936 (1912).
523) Kailan, Zt. f. Elektrochem. **17**, 956 (1911).

Abgeschlossen im Dezember 1924.

H. Ley.

Schwefel. S.

Atomgewicht des Schwefels.

S = 32,063. (O = 16,000, Ag = 107,880.)

Das Atomgewicht des Schwefels zählte auf Grund der klassischen Untersuchungen von Stas[16]) neben Ag, Cl, Br, J, K, Na, H, C, N zu den „fundamentalen" Atomgewichten (Band II, 1, S. 155ff.), die sich wegen der Fähigkeit dieser Elemente, mit anderen in vielen Fällen wohldefinierte und analytisch gut brauchbare Verbindungen zu geben, recht gut zur Bestimmung der Atomgewichte anderer Elemente eignen. Indem Stas das Gewichtsverhältnis von $Ag_2S:Ag_2$ und von $Ag_2:Ag_2SO_4$ bestimmte, konnte er sowohl das Atomgewicht des Silbers als auch das des Schwefels in bezug auf Sauerstoff auswerten. Indessen haben wir gesehen, daß die Untersuchungen von Stas heute etwas von ihrer Bedeutung für genaueste Atomgewichte verloren haben, und so ist auch das Atomgewicht des Schwefels nachprüfungsbedürftig geworden. Die späteren Untersuchungen über das Atomgewicht des S haben mit denen über die oben erwähnten fundamentalen Elemente nicht ganz Schritt gehalten. Die letzten gravimetrischen Bestimmungen führen den Schwefel nicht unmittelbar auf Ag und O zurück, sondern sie bedienen sich eines der oben genannten fundamentalen Elemente als Zwischenglied, nämlich des Na oder C oder Cl.

An der Einheitlichkeit des schon seit Jahrtausenden bekannten Schwefels ist gelegentlich gezweifelt worden, doch bisher stets ohne zureichenden Grund. So betrachtete Davy[1]) neben anderen Elementen wie Chlor und Phosphor auch den Schwefel ebenso wie die Alkalien als zusammengesetzten Stoff, trotz des lebhaften Widerspruches von Berzelius, und zwar sollte der Schwefel aus einem unbekannten metallischen Bestandteil mit etwas Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Eine ebenso unbegründete Ansicht brachte Groß[22]) vor, der aus Schwefel durch Elektrolyse ein neues Element Bythium erhalten haben wollte; es fiel aber nicht schwer[24]), diesen merkwürdigen Befund zu widerlegen. Daß der Schwefel auch kein Gemisch von chemisch identischen, nur durch ihr Atomgewicht sich unterscheidenden Isotopen ist, hat Aston[52, 56]) gezeigt, der gasförmige Schwefelverbindungen durch elektrische und magnetische Ablenkung der Kanalstrahlen in seinem Massenspektrographen untersuchte. Wir haben also bisher keinen Grund, an der Einheitlichkeit des Schwefels zu zweifeln und können ihn als Reinelement betrachten.

1. Wahl des Atomgewichtes.

Nachdem man schon frühzeitig auf die große Analogie in der Zusammensetzung der Oxyde und Sulfide aufmerksam geworden war, fand im Jahre 1809

Gay-Lussac[3]), „daß eine solche Menge Schwefel, als 100 Teile Sauerstoff in sich aufnimmt, um zur schwefligen Säure zu werden, mit sich 150 Teile Sauervereinigt, wenn sie zur Schwefelsäure wird", ein Befund, der 1811 von Berzelius[4]) sichergestellt wurde. Außerdem fand Gay-Lussac bei seinen gasvolumetrischen Untersuchungen, „daß 100 Maß schwefligsaures Gas 100 Maß Sauerstoffgas in sich enthalten, und daß man ihnen noch 50 Maß Sauerstoffgas hinzufügen muß, um sie in Schwefelsäure zu verwandeln . . .". Ferner ergaben die Analysen und Synthesen von schwefel- und von schwefligsauren Salzen, daß in diesen auf den Säurerest zweimal soviel Sauerstoff, in jenen aber dreimal soviel Sauerstoff kommt, als mit der zugrunde liegenden Base verbunden ist. Berzelius stellte ferner fest, daß die Gewichtsmenge Schwefel, die sich im Schwefelwasserstoff mit Wasserstoff vereinigt hat, doppelt so groß ist als die entsprechende Menge Sauerstoff im Wasser. Daher gab Berzelius dem Schwefelwasserstoff die Formel H_2S, dem Anhydrid der schwefligen Säure die Formel SO_2 und dem Schwefelsäureanhydrid die Formel SO_3, während Dalton[2]) 1805 die Formeln SO und SO_2 angenommen hatte. In seiner ersten Atomgewichtstabelle jedoch —, der ersten, welche die Wissenschaft überhaupt kennt, — erteilt er einige Jahre später dem Schwefelsäureanhydrid die Zusammensetzung SO_3. Aus diesen Beobachtungen zog Berzelius dann den Schluß, daß ein Atom Schwefel ungefähr doppelt so schwer wie ein Atom Sauerstoff sein müsse, und er schrieb daher dem Schwefel ein Atomgewicht von der Größe 32 zu. Zu demselben Ergebnis war 1811 auch Avogadro[5]) auf Grund seiner Untersuchungen über die relativen Massen der Atome gekommen. Nach ihm verhält sich die Dichte des Schwefelgases — die er allerdings nur aus der Dichte des Schwefeldioxyds berechnet hatte — zu der Dichte des Sauerstoffgases wie 100:47,51. „Die Massen der Molekeln wären nach der Annahme im gleichen Verhältnis wie die Dichten der Gase, denen sie zugehören, und die Masse eines Atoms des Schwefelelements [Avogadro schreibt hier noch Molekel für Atom] verhielte sich zu der des Wasserstoffs wie . . . . . 31,73:1. Eins dieser Atome, nach dem Gesagten mit zwei Atomen Sauerstoff verbunden, würde die schweflige Säure bilden, und mit noch einem Atom Sauerstoff die Schwefelsäure". So war die Größe des Atomgewichtes des Schwefels zu ungefähr 32 angenommen worden, und mit diesem Werte stehen alle Eigenschaften dieses Elementes und seiner Verbindungen im besten Einklang.

a) Regel von Dulong und Petit. Die Atomwärme des Schwefels ist etwas geringer als diese Regel verlangt, nämlich beim monoklinen Schwefel nach Wigand[34]) zwischen 0^0 und 54^0 5,8, beim rhombischen Schwefel in demselben Temperaturintervall 5,5[43]). Da mit steigender Temperatur die Atomwärme etwas zunimmt und sich dem Grenzwerte 6,4 nähert, können wir sie als Bestätigung des Atomgewichtes 32 betrachten.

b) Regel von Avogadro. Das gewählte Atomgewicht des Schwefels von der Größenordnung 32 steht mit den Forderungen der Avogadroschen Regel für den gasförmigen Zustand des Schwefels und seiner Verbindungen in bestem Einklange. Sieht man von der Polymerisation des Schwefeldampfes bei Temperaturen unter 1000^0 ab, so kommt dem vergasten Schwefel eine doppelt so große Dampfdichte wie dem zweiatomigen Sauerstoff zu. Daß der Schwefeldampf zwischen etwa 1000 und 2000^0 zweiatomig ist, geht aus Versuchen von v. Wartenberg[37]) hervor, nach denen die Dampfdichte bei Temperatursteigerung über 2000^0 von 64 auf 57 bis 42 herabsinkt, ein

Zeichen für beginnende Dissoziation der zweiatomigen Molekeln in Atome; bei noch höheren Temperaturen wird sich die Dichte zweifellos dem Atomgewichte 32 nähern. In Lösungen ist der Schwefel — im Einklang mit dem Verhalten des Schwefeldampfes bei niederen Temperaturen — stark polymerisiert, so daß aus den Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen für uns keine geeigneten Schlüsse zu ziehen sind. Hingegen bestätigen die Molekulargewichte der verschiedensten Verbindungen des Schwefels wiederum durchweg das Atomgewicht S = 32. So ergibt sich z. B. aus den Dampfdichten das Molekulargewicht des Schwefeldioxyds zu 64, das des Schwefeltrioxyds zu 81,1 [32a]), das des Schwefelwasserstoffes zu 34. Auch die Molekulargröße vieler organischer Schwefelverbindungen läßt sich als Bestätigung heranziehen.

c) Periodisches System. Mit dem Atomgewichte 32 kommt der Schwefel in die sechste Gruppe des natürlichen Systems der chemischen Elemente zu stehen, in der sich Elemente von der maximalen Wertigkeit 6 befinden. Hier steht der sechswertige Schwefel zwischen dem fünfwertigen Phosphor und dem siebenwertigen Chlor. Dem ersten Gliede der sechsten Gruppe, dem Sauerstoff, ist der Schwefel in vielen chemischen Beziehungen analog, und mit den Nichtmetallen Selen und Tellur bildet er eine engere Familie. Die gesetzmäßige Abstufung der verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften der Glieder der Horizontal- und der Vertikalreihe stimmt mit der Stellung des S gut überein. So steht z. B. die Wasserstoffverbindung des Schwefels als sehr schwache Säure zwischen dem stark sauren Chlorwasserstoff und dem schwach basischen Phosphorwasserstoff. Eine Ausnahme macht vielleicht der Mangel an Isomorphie zwischen den Verbindungen des Sauerstoffes einerseits und des Schwefels andererseits. Aber während sich für Sauerstoff bisher kaum isomorphe Verbindungen mit anderen Elementen haben auffinden lassen, bilden S und Se, sehr häufig ferner auch noch Te, Cr, Mo, W und U sowohl als solche als auch in ihren Verbindungen isomorphe Kristalle.

Auch die Ordnungszahl 16 des Schwefels, die ihm auf Grund des Röntgenspektrums zugeschrieben werden muß, stellt dieses Element ohne Zweifel zwischen Phosphor mit der Ordnungszahl 15 und Chlor mit der Ordnungszahl 17.

Demnach bestätigt auch die Stellung des Schwefels im natürlichen System der Elemente durchaus die Richtigkeit des Atomgewichtes S = 32.

d) Eine neue Bestätigung können wir dann noch in den Ergebnissen Astons[52, 56]) mit dem Massenspektrographen erblicken. Er fand hierbei nicht nur, daß der Schwefel ein isotopenfreies Reinelement ist, sondern auch daß sein Atomgewicht sich zu dem des Sauerstoffes wie 32 : 16 mit einer Genauigkeit von 0,1 Proz. verhält.

Nach alledem ist also kein Zweifel, daß das Atomgewicht des Schwefels von der Größenordnung 32 ist.

2. Bestimmung des Atomgewichtes.

Nachdem das genaue Atomgewicht des Schwefels lange Zeit hindurch ausschließlich mit der Wage zu bestimmen versucht worden ist, sind seit einigen Jahren auf Veranlassung von Guye auch gasvolumetrische Meßverfahren dazu gekommen. Wir wollen beide Gruppen für sich betrachten.

A) Gravimetrische Verfahren.

Die älteren Untersuchungen bis zu den Atomgewichtsbestimmungen von Stas im Jahre 1860 bieten heute nur noch historisches Interesse und sollen deshalb auch nur kurz erwähnt werden.

1. Berzelius hat schon in seinen ersten Untersuchungen über die bestimmten und einfachen Verhältnisse, nach denen sich die Elemente miteinander verbinden, mehrere Synthesen und Analysen ausgeführt, aus denen sich das Atomgewicht des Schwefels hätte berechnen lassen. Indessen scheinen ihm diese ersten Bestimmungen wohl nicht genügend genau gewesen zu sein; denn bei der Herausgabe seiner ersten Atomgewichtstafel vom Jahre 1818, die 1820[7]) in deutscher Übersetzung erschien, benutzt er nicht diese, sondern andere genauere Untersuchungen aus dem Jahre 1817[6]) zur Berechnung des Atomgewichtes des Schwefels. Bewundernswert ist, in welch scharfsinniger Weise Berzelius schon in jener frühen Zeit das Atomgewicht des S unmittelbar auf das Atomgewicht des O zu beziehen verstand. „100 Teile Blei nehmen 7,725 Teile Sauerstoff auf und geben 146,44 Teile schwefelsaures Bleioxyd, worin die Schwefelsäure dreimal soviel Sauerstoff als das Bleioxyd enthält. Die gebildete Schwefelsäure besteht daher aus 23,175 Teilen Sauerstoff und 15,54 Teilen Schwefel. Wenn nun jene 23,175 Teile Sauerstoff drei Atome ausmachen, die 15,54 Teile Schwefel aber nur ein Atom bezeichnen, so folgt daraus, daß $23{,}175/3 : 15{,}54 = 100 : 201{,}165$. — Ein Atom Schwefel wiegt also 201,165 ....“ oder auf $O = 16$ bezogen wird $S = 32{,}2$. Die den Rechnungen von Berzelius zugrunde liegende Angabe, daß 100 Teile Blei 146,44 Teile $PbSO_4$ geben, stammt aus einer Untersuchung, bei der ihm 10 Teile Pb nach der Behandlung mit Salpeter- und Schwefelsäure 14,6380 g, 14,6400 g, 14,6440 g und 14,6458 g $PbSO_4$ geliefert hatten. Für diese letzte Zahl steht im Lehrbuch des Berzelius[12]) infolge eines Schreibfehlers die Zahl 16,458 g $PbSO_4$, und er verwirft hier diesen Wert als mißglückt, aber ohne Grund, wie wir sehen. Ferner hält Berzelius[7, 12]) den Wert 14,644 für den vertrauenswürdigsten, ohne jedoch eine Begründung dafür anzugeben. Wir finden aber bei einer vergleichenden Durchsicht der Versuche keinen Grund, die anderen drei Ergebnisse zurückzustellen und berechnen daher aus dem zusammengenommenen Ergebnis, daß 40 g Pb 58,5678 g $PbSO_4$ geliefert haben, mit $Pb = 207{,}09$ **$S = 32{,}1$.**

Dieses erste Atomgewicht des Schwefels liegt dem heute angenommenen Werte überraschend nahe und ist ein schöner Beweis für die unvergleichliche analytische Kunst dieses Meisters.

Auch mit dem Silber hat Berzelius den Schwefel in Verbindung gesetzt und festgestellt, daß 100 Teile Ag 14,9 Teile S aufzunehmen vermögen. Daraus ergibt sich mit $Ag = 107{,}880$ **$S = 32{,}2$.**

Im Anschluß an eine Untersuchung von Marchand und Erdmann[11]) setzte dann Berzelius[12]) noch in vier Versuchen 38,9388 g AgCl durch Erhitzen im H_2S-Strom in 33,7395 g Ag_2S um, woraus sich berechnet **$S = 32{,}6$.**

Der dritte Versuch fällt aus der Reihe stark heraus, ohne daß es heute noch möglich wäre, den Grund für diese Abweichung zu erkennen.

2. Im Jahre 1833 berechnete Turner[10]) aus Versuchen, die er zur Ermittlung des Atomgewichtes des Bleis angestellt hatte und die bereits in Bd. III, 2, S. 614 besprochen worden sind, auch das Atomgewicht des Schwefels. In gleicher Weise verwendete er auch seine Bestimmung des Atomgewichtes

des Bariums[9]), die schon in Bd. II, 2, S. 300 erörtert worden ist. Turner hatte diese und eine Reihe anderer Atomgewichtsbestimmungen im Auftrage der British Association zur Entscheidung der Frage durchgeführt, ob die von Thomson in England eingeführten ganzzahligen Atomgewichte oder die mit Dezimalen versehenen des Berzelius der Wahrheit näher kämen. Er sprach sich auf Grund seiner Ergebnisse für Berzelius aus: „Ich habe fortwährend Gelegenheit gehabt, mich zu überzeugen, welch außerordentliche Sorgfalt er [Berzelius] auf seine Versuche verwendet und mit welcher Ehrlichkeit er dieselben beschreibt". Turner zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß 100 Teile $PbSO_4$ aus 26,425 Teilen SO_3 und 73,575 Teilen PbO bestehen. Daraus ergibt sich dann mit Pb = 207,09 **S = 32,1.**

Derselbe Wert ergibt sich auch aus Turners Befunden, daß 164,419 Teile PbO 223,943 Teile $PbSO_4$ und daß 100 Teile Pb 146,419 Teile $PbSO_4$ zu liefern vermögen.

Auch seine Ergebnisse über das Atomgewicht des Bariums hat Turner in gleicher Weise ausgewertet und festgestellt, daß 100 Teile $BaSO_4$ aus 34,331 Teilen SO_3 und 65,669 Teilen BaO bestehen. Mit Ba = 137,43 berechnen wir hieraus **S = 32,2.**

Turner hat seine Wägungen, den allmählich steigenden Anforderungen an Genauigkeit entsprechend, als erster überhaupt bereits auf den luftleeren Raum umgerechnet.

3. Berzelius[12]) erwähnt in seinem Lehrbuche Bd. III, S. 1187, daß Erdmann und Marchand[11]) Quecksilbersulfid durch Erhitzen mit metallischem Kupfer zerlegt und aus der aufgefangenen Hg-Menge das Atomgewicht des S berechnet hätten. Es ergaben

34,3568 g HgS	29,6207 g Hg	= 86,212 Proz. Hg
24,8278	21,40295	86,205
37,2177	32,08416	86,206
80,7641	69,6372	86,222

Da das Atomgewicht des Schwefels heute erheblich genauer bestimmt ist als das des Quecksilbers, so berechnen wir vorteilhafter aus diesen Verhältnissen das Atomgewicht des Hg, wie es auch bereits im Bd. II, 2, S. 689, geschehen ist.

4. Im Verlaufe einer Untersuchung über das Atomgewicht des Molybdäns, die wir bereits in Bd. IV, 1, 2, S. 479 besprochen haben, verwandelten Svanberg und Struve[13]) im Jahre 1848 nach dem Vorgange von Berzelius 5,5967 g AgCl im Schwefelwasserstoffstrom in 4,8395 g Ag_2S. Allerdings glückte ihnen die Umsetzung nicht ganz vollständig. Denn beim Auflösen des Silbersulfids in Salpetersäure blieb ein kleiner Rückstand, der sich als Chlorsilber auswies, und wie es scheint, nicht mehr in Rechnung gestellt wurde. Sieht man von dieser geringen Menge AgCl ab, so ergibt sich mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 **S = 32,1.**

5. Struve[14]) setzte dann die Untersuchung allein fort und reduzierte 1851 Silbersulfat durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Silber. Das Ag_2SO_4 wurde durch Fällen einer starken $AgNO_3$-Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure dargestellt und anhaltend mit reinem Wasser ausgewaschen, zum Schluß bei höherer Temperatur getrocknet, ohne daß Zersetzung eintrat. Eine vollständige Befreiung von Feuchtigkeit ist hierdurch nicht zu erreichen, wie sich bei genauen Atomgewichtsbestimmungen vielfach

gezeigt hat. Ferner fehlt ein Beweis dafür, daß das reduzierte Silber kein Ag_2S oder Ag_2SO_4 enthalten hat. Es lieferten

		$Ag_2 : Ag_2SO_4$
5,1860 g Ag_2SO_4	3,5910 g Ag	0,69244
6,0543 "	4,1922 "	0,69243
8,6465 "	5,9858 "	0,69228
11,6460 "	8,0608 "	0,69215
9,1090 "	6,3045 "	0,69210
9,0669 "	6,2778 "	0,69239
	Mittel	0,692299

Daraus berechnet sich mit Ag = 107,880 **S = 31,9,**

ein Wert, der infolge der Anwesenheit von Feuchtigkeit im Ausgangsmaterial zu klein ist.

6. Im Jahre 1858 führte Dumas[15]) reines Silber durch Erhitzen mit gereinigtem Schwefel in Silbersulfid über. Das Ag befand sich in einer geneigten Röhre aus Glas, welche auch den S enthielt und bis zur Rotglut erhitzt wurde, so daß das Silber im Schwefeldampf verbrennen konnte. Der überschüssige S wurde in einem CO_2-Strom abdestilliert. Er ergaben

		$Ag_2 : Ag_2S$
9,9393 g Ag	11,4123 g Ag_2S	0,87093
9,962 "	11,4375 "	0,87099
30,637 "	35,183 "	0,87079
30,936 "	35,522 "	0,87090
30,720 "	35,274 "	0,87090
	Mittel	0,870902

Daraus berechnet sich mit Ag = 107,880 **S = 31,98,**

und Dumas schließt, daß sich die Atomgewichte des O und des S genau wie 1 : 2 verhalten, eine Behauptung, die er auch noch an andern Elementepaaren zu beweisen suchte.

7. Wir kommen jetzt zu den wichtigen Untersuchungen von Stas[16]), der zur Bestimmung des Atomgewichtes des Schwefels zwei theoretisch einwandfreie Verfahren benutzte. Diese Untersuchungen gehören mit in jene Gruppe von Arbeiten, in denen Stas das Atomgewicht des Silbers nach verschiedenen Verfahren festzulegen versuchte. Er verwandelte einerseits Silber nach Dumas durch Erhitzen mit Schwefel oder auch im Schwefelwasserstoffstrom in Silbersulfid und reduzierte andererseits nach Struve Silbersulfat im Wasserstoffstrom zu Silber. Trotz der guten Übereinstimmung der Ergebnisse in beiden Versuchsreihen sind diese Versuche wiederholungsbedürftig. Denn aus den Arbeiten von Richards[31]) geht hervor, daß das von Stas verwendete Silber nicht so rein gewesen ist, wie es die modernen Atomgewichtsbestimmungen verlangen. Ferner enthielt das in der zweiten Versuchsreihe verwendete Silbersulfat noch merkliche Spuren von Feuchtigkeit, da es nicht umgeschmolzen worden war. Außerdem ist es nicht unwahrscheinlich, daß die Reduktion des Sulfates nicht vollständig gelungen war. Die Wägungen, auf den luftleeren Raum umgerechnet, ergaben:

		$Ag_2 : Ag_2S$
59,4225 g Ag	68,24823 g Ag_2S	0,870682
104,139 „	119,6078 „	0,870691
191,9094 „	220,4158 „	0,870672
150,000 „	172,2765 „	0,870693
247,076 „	286,061 „	0,870710
	Mittel	0,8706896 ± 0,0000042

Die Übereinstimmung in dieser Reihe ist hervorragend und die größten Abweichungen betragen nur 0,004 Proz. Aus dem Mittelwerte berechnet sich mit Ag = 107,880 **S = 32,04.**

Nach dem zweiten Verfahren ergaben

		$Ag_2 : Ag_2SO_4$
72,137 g Ag_2SO_4	49,919 g Ag	0,692003
60,251 „	41,692 „	0,691972
81,023 „	56,071 „	0,692038
83,115 „	57,523 „	0,692089
55,716 „	38,5595 „	0,692072
63,922 „	44,2355 „	0,692023
	Mittel	0,6920325

Daraus berechnet sich **S = 32,02.**

Die Übereinstimmung der Ergebnisse dieser letzten Reihe ist weniger gut als in der ersten. Aber trotzdem übertreffen die Untersuchungen von Stas an Sorgfalt und Sicherheit die vorhergehenden ganz erheblich. Die erste Stelle nach dem Komma im Atomgewichte des Schwefels ist von Stas zweifellos sichergestellt worden. Die Unsicherheit der zweiten Dezimale ist auf die geringen Mängel im Ausgangsmaterial zurückzuführen. Soweit diese Mängel im Silber liegen, können wir sie etwas verringern und dem richtigen Werte noch etwas näher kommen, wenn wir durch Kombination der beiden Versuchsreihen das Silber eliminieren. Setzen wir $Ag_2 : Ag_2S = a$ und $Ag_2 : SO_4 = b$, so wird $S = O_4 \cdot b\,(1 - a)/(a - b)$ und durch Einsetzen der oben angegebenen Werte erhalten wir **S = 32,058,** ein Wert, der mit den besten neueren recht gut harmoniert.

Daß der Fehler in erster Linie in der ungenügenden Reinheit des Silbers und des Silbersulfats zu suchen ist, zeigt sich auch, wenn wir das Atomgewicht des $Ag = O_4 \cdot ab/(a - b)$ berechnen. Dann wird Ag = 107,927, ein Wert, der gegenüber dem heute mit gutem Grunde angenommenen 107,880 erheblich zu hoch ist. Immerhin reiht sich dieses Atomgewicht des Ag in recht guter Übereinstimmung den übrigen Silberwerten von Stas an, die in Bd. II, 1, S. 170 ausgewertet und erörtert worden sind. Der historischen Vollständigkeit wegen sei hier noch erwähnt, daß Thomsen[21]) in seiner durch eine Kritik von van der Plaats[18, 20]) veranlaßten Neuberechnung der Ergebnisse von Stas die Werte S = 32,0588 und Ag = 107,9269 erhalten hat. Für die endgültige Entscheidung kommen diese Berechnungen heute nicht mehr in Frage, da die Versuchs- und Materialfehler der Untersuchungen von Stas sich durch Rechnungen nicht ausmerzen lassen. Hiermit soll aber der unvergängliche Wert seiner bahnbrechenden Untersuchungen in keiner Weise herabgesetzt werden.

8. Im Zusammenhange mit seinen schönen Untersuchungen über das Atomgewicht des Antimons, die in Bd. III, 3, S. 561 besprochen worden sind, hat Cooke[17]) auch einige Versuche zur Bestimmung des Atomgewichtes des Schwefels angestellt. Er führte Schwefelsilber durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in metallisches Silber über. Hierbei fand er die höchst bemerkenswerte Tatsache, daß Silber bei hohen Temperaturen schon unterhalb seines Schmelzpunktes etwas flüchtig ist. In der ersten Versuchsreihe wurde das Silbersulfid im Wasserstoffstrom auf helle Rotglut erhitzt. Wie Cooke aber zeigen konnte, enthalten diese Bestimmungen infolge der Flüchtigkeit des entstandenen Ag einen erheblichen Fehler, so daß sie sich nicht zur Auswertung des Atomgewichtes des S eignen. In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Reduktion bei gelinder Rotglut durchgeführt. Es ergaben

		$Ag_2 : Ag_2S$
7,5411 g Ag_2S	6,5638 g Ag	0,870403
5,0364 „	4,3840 „	0,870463
2,5815 „	2,2470 „	0,870424
2,6130 „	2,2743 „	0,870379
2,5724 „	2,2390 „	0,870393
	Mittel	0,8704124

Die Werte des Verhältnisses stimmen unter sich sehr gut überein, weisen aber gegenüber den Zahlen von Stas einen ziemlich konstanten Unterschied auf, so daß wir auf einen Fehler im Verfahren schließen können. Sehen wir von der möglichen Verflüchtigung des Silbers ab, die sich auch hier gezeigt haben kann, so fehlt auch noch der Beweis, daß das entstandene Silber wirklich rein und frei von Schwefel und von Gasen gewesen ist. Im Einklang mit einer Verflüchtigung des Silbers bei dieser zweiten Versuchsreihe sind dann auch die Verhältniszahlen der dritten Versuchsreihe größer, da die Reduktion hier bei noch niedrigerer Temperatur durchgeführt wurde. Aus dem Mittelwerte der Verhältnisse $Ag_2 : Ag_2S$ der zweiten Reihe berechnet sich der zweifellos zu große Wert **S = 32,12.**

Die dritte Versuchsreihe wurde unterhalb der sichtbaren Rotglut ausgeführt. Es ergaben hierbei

		$Ag_2 : Ag_2S$
1,1357 g Ag_2S	0,9802 g Ag	0,871003
1,2936 „	1,1266 „	0,870903
	Mittel	0,870953

Daraus ergibt sich der erheblich abweichende Wert **S = 31,97.**

Auch aus dieser Zahl folgt, daß in dem Verfahren irgendeine Fehlerquelle steckt. Beachtenswert ist übrigens, daß Cooke im Gegensatz zu Stas mit sehr kleinen Substanzmengen arbeitet. Die Versuchsfehler in der Ausführung der Bestimmungen müssen dadurch im Atomgewichte vervielfacht auftreten. Als einen Fortschritt gegen Stas können wir daher diese Arbeit von Cooke nicht betrachten.

9. Aus den bisher erörterten Versuchen geht hervor, daß das Atomgewicht des Schwefels trotz seiner großen Bedeutung noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bestimmt worden war. Aus diesem Grunde hatte sich auch Richards schon frühzeitig der Nachprüfung dieser Naturkonstanten zugewendet, ohne sein Ziel allerdings bereits beim ersten Anlauf erreichen zu können.

Richards[19]) war dem Atomgewichte des Schwefels zum ersten Male bei der Nachprüfung des Atomgewichtes des Kupfers begegnet. Er hatte

damals eine gewisse Menge Schwefelsäure, die aus Kupfersulfat durch elektrolytische Abscheidung des Cu freigemacht worden war, mit einer nicht ganz ausreichenden Menge Natriumcarbonat versetzt und die noch schwach saure Lösung dann mit Natronlauge unter Benutzung von Methylorange oder Phenolphthaleïn zu Ende titriert. Es stellte sich indessen heraus, daß die Reinheit des verwendeten Na_2CO_3 nicht den für Atomgewichtsbestimmungen erforderlichen Grad erreicht hatte. Es waren kleine Mengen von Kieselsäure und Aluminiumoxyd, wahrscheinlich in Form der Natriumsalze, darin enthalten, die auf den Endpunkt der Titration vielleicht einen kleinen Einfluß haben können. Bedenklicher ist aber, daß noch merkliche Spuren von Feuchtigkeit vorhanden waren [26]). Aus der weiter unten zu besprechenden Untersuchung über das Molekulargewicht des Natriumcarbonats von Richards und Hoover [47]) läßt sich entnehmen, daß in einem Präparate, das bis zur hellen Rotglut erhitzt worden war, noch 0,05 Proz. Feuchtigkeit enthalten waren, die beim Umschmelzen im CO_2-Strom fortgingen; nach zweistündigem Erhitzen auf helle Rotglut waren immer noch 0,03 Proz. Feuchtigkeit vorhanden, und selbst, wenn das Salz bis dicht unter den Schmelzpunkt erhitzt worden war, betrug der Feuchtigkeitsgehalt immer noch 0,003 Proz. Wenn diese geringen Mengen von Feuchtigkeit auch für normale Analysen nicht in Betracht kommen, so spielen sie bei Atomgewichtsbestimmungen mit höchsten Anforderungen an Genauigkeit und Zuverlässigkeit eine Rolle. Aber auch noch ein anderer Punkt ist zu beanstanden, und das ist der Gebrauch der beiden Indikatoren. Man weiß jetzt, daß die meisten Indikatoren ihren Farbenumschlag nicht genau im Neutralitätspunkte mit den Konzentrationen $[H^{\cdot}] = [OH'] = 10^{-7}$ zeigen, sondern je nach ihrem mehr sauren oder mehr basischen Charakter bei etwas kleineren oder größeren Wasserstoffionenkonzentrationen [44]). Daher sind die beim Titrieren verbrauchten Mengen Soda und Natronlauge je nach dem angewendeten Indikator etwas verschieden. Allerdings beträgt der Unterschied im ungünstigsten Falle hier nur 0,02 Proz.

Daß Richards selbst zu seinen Ergebnissen kein allzu großes Vertrauen hat, geht auch aus einem Satze seiner Abhandlung hervor: „Die Ergebnisse sind kaum dazu angetan, die gegenwärtige Unsicherheit im Atomgewicht des Schwefels zu beseitigen". Es ergaben, auf den luftleeren Raum umgerechnet,

		$Na_2SO_4 : Na_2CO_3$
[1,29930 g Na_2CO_3	1,74113 Na_2SO_4	1,34005]
[3,18620 „	4,26790 „	1,33950]
1,01750 „	1,36330 „	1,33985
2,07680 „	2,78260 „	1,33985
[1,22427 „	1,63994 „	1,33953]
1,77953 „	2,38465 „	1,34004
2,04412 „	2,73920 „	1,34004
3,06140 „	4,10220 „	1,33998
	Mittel	1,339855 ± 0,000053

Zur Auswertung benötigen wir die Atomgewichte des Kohlenstoffs und des Natriums, so daß sich jede Unsicherheit in den Werten dieser beiden Elemente auch im Atomgewichte des Schwefels wiederfinden muß. Mit Na = 22,997 und C = 12,005 wird S = 32,031. Richards selbst bezeichnet den 1., 2. und 5. Versuch als weniger zuverlässig als die andern. Scheiden wir diese drei verdächtigen Versuche aus, so ergibt sich für den Mittelwert

des Verhältnisses $Na_2SO_4 : Na_2CO_3$ der Wert = 1,339952 und hieraus erhalten wir für Schwefel den wahrscheinlicheren Wert **S = 32,041.**

10. Im Jahre 1907 veröffentlichte Richards zusammen mit G. Jones[33]) eine Untersuchung, bei der Silbersulfat in Silberchlorid verwandelt wurde. Hier steht der Schwefel also wiederum durch zwei Zwischenglieder mit der Sauerstoffbasis in Beziehung. Allerdings sind die Atomgewichte des Ag und des Cl mit etwas größerer Sicherheit als die des Na und des C bekannt. Aber Richards empfindet diese indirekten Beziehungen wohl selbst als einen Mangel und er stellt daher noch die Prüfung anderer Beziehungen des Schwefels in Aussicht, so die Bestimmung des Verhältnisses von S zu Ag über Ag_2S. Durch eine Kombination der Verhältnisse $Ag_2SO_4 : AgCl$ und $Ag_2S : Ag$ könnte dann ein Zwischenglied ausgeschaltet werden; zugleich würde sich ein neuer Schluß auf das Atomgewicht des Silbers ergeben. Daß die Einschaltung von Zwischengliedern bei Atomgewichtsbestimmungen nicht vorteilhaft ist, zeigt sich auch bei der Untersuchung von Richards und Jones. Denn eine Änderung im Atomgewichte des Chlors beeinflußt dabei in sehr verstärktem Maße das Atomgewicht des Schwefels.

Das Prinzip der Umsetzung in der vorliegenden Untersuchung ist überraschend einfach, indem Silbersulfat einfach in einem Strome von Chlorwasserstoff umgeschmolzen wird. Es wird mit einem Mindestmaß von Apparaten gearbeitet, es werden keine Fällungen, Filtrationen usw. vorgenommen, so daß die Bedingungen für eine erfolgreiche Bestimmung mit möglichster Beseitigung von Fehlerquellen gegeben sind. Das aus reinen Silbersalzen hergestellte Silbersulfat wurde gereinigt, indem es durch Auflösen in konzentrierter Schwefelsäure in saures Sulfat übergeführt und dieses durch Behandeln mit Wasser in pulverförmiges neutrales Sulfat verwandelt wurde, welches dann abgeschleudert, mit reinem Wasser gewaschen und bei 110^0 getrocknet wurde. Dieses reine Silbersulfat wurde in einer Quarzröhre von Pipettenform in einer SO_3-Atmosphäre geschmolzen und in dünner Schicht auf die Wandungen der Röhre verteilt. Das spezifische Gewicht des Ag_2SO_4 ergab sich bei 29,2^0 zu 5,45. Nach Entfernung des SO_3 und Wägen wurde HCl hindurchgeleitet und das Sulfat bei höherer Temperatur so in das Chlorid verwandelt, das ebenfalls umgeschmolzen und dann gewogen wurde. Die technische Durchführung des Verfahrens ist meisterhaft. Die vielen Kunstgriffe, die Richards und Jones zur Ausschaltung von Fehlern angewendet haben, können hier nicht beschrieben werden. Daß die Umsetzung auch quantitativ verläuft, wurde in besonderen Versuchen festgestellt. Es ergaben, auf den luftleeren Raum umgerechnet,

				$Ag_2SO_4 : AgCl$
5,21962 g	Ag_2SO_4	4,79859 g	AgCl	1,08774
5,27924	„	4,85330	„	1,08770
5,08853	„	4,67810	„	1,08773
5,36381	„	4,93118	„	1,08773
5,16313	„	4,74668	„	1,08773
5,08383	„	4,67374	„	1,08774
5,13372	„	4,71946	„	1,08778
5,16148	„	4,74490	„	1,08779
5,19919	„	4,77992	„	1,08772
5,37436	„	4,94088	„	1,08773
			Mittel	1,087745 ± 0,000005.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist, wie man aus dem sehr kleinen mittleren Fehler des Mittelwertes ersieht, hervorragend. Mit Ag = 107,880 und Cl = 35,457 wird **S = 32,068.**

Stas hatte in seinem Silbersulfat durch Reduktion im H_2-Strom 69,2033 Proz. Ag gefunden. Hier ergibt sich ein Gehalt von 69,192 Proz. Ag. Der Unterschied beträgt also 0,011 Proz. und wird von Richards und Jones auf die bei Stas nicht vollständige Reduktion des Silbersulfats zurückgeführt.

11. Im Jahre 1911 haben Burt und Usher[45]) in einer sehr eleganten Untersuchung, die uns schon zu den gasvolumetrischen Verfahren hinüberführt, das Verhältnis der Atomgewichte des Schwefels und des Stickstoffs zu bestimmen versucht. Da das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14,008 mit einer Unsicherheit von vielleicht zwei Einheiten der dritten Dezimale bestimmt ist, wächst diese Unsicherheit für das Atomgewicht des Schwefels auf ungefähr vier Einheiten der dritten Dezimale. Auch hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, bei der Atomgewichtsbestimmung des S die Zwischenglieder in bezug auf die Sauerstoffbasis auszuschalten.

Burt und Usher zersetzten reinen Schwefelstickstoff N_4S_4 und bestimmten das Volumen des entwickelten Stickstoffs. Der Schwefelstickstoff, durch Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel in Benzollösung dargestellt, war durch Umsublimation im Hochvakuum gereinigt worden und war frei von überschüssigem S, von Feuchtigkeit und auch von Gasen. Die Zersetzung des N_4S_4 sollte zuerst durch Silberdrahtnetz bewirkt werden; aber es zeigte sich, daß von dem entstehenden Silbersulfid merkliche Stickstoffmengen okkludiert werden. Hingegen war es möglich, durch vorsichtige Zersetzung des Schwefelstickstoffs an heißer Quarzwolle zu ermitteln, wieviel Stickstoff sich aus einer gegebenen Menge N_4S_4 entwickelt. Wegen der Fähigkeit des Schwefelstickstoffs, bei höheren Temperaturen zu explodieren, mußte die Zersetzung sehr vorsichtig geleitet werden. Deshalb wurde eine abgewogene Menge N_4S_4 in einer Quarzröhre auf 100^0 bis 170^0 erwärmt, und die entwickelten Dämpfe wurden über hocherhitzte Quarzwolle geleitet, wodurch vollständige Zersetzung in S und N eintrat. Der entwickelte Stickstoff wurde durch eine Quecksilberpumpe dauernd abgepumpt und sein Volumen bestimmt. Die Fehlerquellen bei diesem Verfahren sind nicht zu unterschätzen, wurden aber sämtlich quantitativ ermittelt und in Rechnung gezogen. So wurde die Luftmenge bestimmt, die an der Quarzwolle haftete; ferner die Wasserstoffmenge, welche aus der Flamme des Gasbrenners durch die Wandungen des Quarzapparates hindurch in den ausgepumpten Raum hineindrang. Der entwickelte Stickstoff enthielt sehr kleine Mengen saurer Bestandteile, die wohl aus der Reaktion von Luftspuren mit dem Schwefel oder mit Spuren organischer Bestandteile herrührten und durch geschmolzene Pottasche entfernt wurden. Im Verhältnis zu der Stickstoffmenge sind diese Korrektionen nicht groß. So lieferten z. B. 0,469455 g N_4S_4 114,162 ccm Gas, reduziert auf normale Bedingungen. Hierbei betrugen dann die Korrektionen für den eingedrungenen Wasserstoff 0,013 ccm, für die an der Quarzwolle anhaftende Luft 0,019 ccm und für die sauren, durch Pottasche beseitigten Bestandteile 0,084 ccm, so daß 114,046 ccm reiner Stickstoff übrig bleiben. Das Gewicht eines Liters reinen Stickstoffs unter den Londoner Verhältnissen wurde zu 1,25144 g angenommen; dabei wurden dann noch kleine Korrekturen angebracht, wenn der Druck von 1 Atm. abwich. Die Wägungen des Schwefelstickstoffs wurden auf einer Wage von Oertling ausgeführt, die bei

einer Maximalbelastung von 2 g eine Empfindlichkeit von 1:80000 aufwies. Die folgenden Messungen sind auf den luftleeren Raum und auf normale Bedingungen umgerechnet worden, wobei die Dichte des N_4S_4 zu 2,24 bestimmt worden war.

Es ergaben

			$N_4S_4 : N_2$
0,469455 g N_4S_4	114,046 ccm N_2	= 0,142726 g N_2	3,28920
0,442787 „	107,578 „	0,134627 „	3,28899
0,456326 „	110,859 „	0,138736 „	3,28917
0,470027 „	114,200 „	0,142919 „	3,28908
0,466918 „	113,442 „	0,141969 „	3,28888
0,491307 „	119,361 „	0,149380 „	3,28897
0,484307 „	117,664 „	0,147257 „	3,28886
		Mittel	3,289021
			± 0,000035

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Versuchen geht bis auf 0,005 Proz. Mit N = 14,008 erhalten wir **S = 32,065,** in überraschend guter Übereinstimmung mit dem Werte von Richards und Jones.

12. Wie wir bei der Erörterung der ersten Untersuchung von Richards über das Atomgewicht des S unter 9. gesehen hatten, war die Bestimmung des Verhältnisses $Na_2SO_4 : Na_2CO_3$ nicht vollständig geglückt. Deshalb nahm Richards im Jahre 1915 zusammen mit Hoover[47]) noch einmal den Versuch auf, das Atomgewicht des Schwefels durch Überführung von Natriumcarbonat in Natriumsulfat zu bestimmen. Zuerst aber legten sie in einer besonderen Untersuchung[46]) das Verhältnis von Natriumcarbonat zum Silber mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure fest und fanden, daß 29,43501 Teile Na_2CO_3 59,91676 Teilen Silber entsprechen. Hieraus ergibt sich für Ag = 107,880 das Molekulargewicht des Natriumcarbonats zu 105,995. Die Folgerungen, die sich für das Atomgewicht des Kohlenstoffs daraus ergeben, müssen an anderer Stelle erörtert werden. Durch sorgfältigstes Arbeiten war es den beiden Forschern gelungen, ein Natriumcarbonat zu gewinnen, das frei von Verunreinigungen und auch von Feuchtigkeit war, indem sie das Salz im CO_2-Strom umschmolzen. (Vgl. unsere Darlegungen unter 9.) Zugleich wurde der Fehler beseitigt oder wenigstens auf ein unmerklich kleines Maß verringert, der sich durch Anwendung von Indikatoren einstellt, die den Farbenumschlag nicht genau im Neutralitätspunkte $[H^{\cdot}] = 10^{-7}$ zeigen. Es wurde nämlich zur Titration der Soda mit Schwefelsäure als Indikator Methylrot oder ein Indikatorgemisch aus Methylrot und p-Nitrophenol verwendet, dessen Farbe bei einer H-Ionenkonzentration von 10^{-8} deutlich gelb, bei 10^{-7} sehr schwach grünlich gelb und bei 10^{-6} deutlich rot ist. Die sonstigen Titrationsbedingungen, wie Austreiben der entwickelten Kohlensäure müssen in der Originalabhandlung nachgelesen werden. Es wurde eine abgewogene Menge Natriumcarbonat, die in einem Platintiegel in einer CO_2-Atmosphäre umgeschmolzen war, in einem Platingefäß in reinstem Wasser durch Zusatz einer unzureichenden Menge Schwefelsäure aufgelöst. Dann wurde bis zur vollständigen Auflösung und bis zum Eintreten der Neutralität weiter titriert. In einigen Fällen wurde die Soda in etwas überschüssiger Schwefelsäure aufgelöst und die saure Lösung mit Natronlauge zurücktitriert,

einmal auch schwach sauer belassen. Diese Natriumsulfatlösungen wurden in einem Quarzgefäß unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln gegen Verluste zur Trockne eingedampft, das Sulfat umgeschmolzen und gewogen. Die verwendete Soda war auf drei verschiedenen Wegen dargestellt worden, zeigte aber bei der Neutralisation mit H_2SO_4 keine Unterschiede, so daß diese drei Proben als völlig identisch betrachtet werden müssen.

Es ergaben, auf den luftleeren Raum umgerechnet

		$Na_2SO_4 : Na_2CO_3$
5,25191 g Na_2CO_3	7,03829 g Na_2SO_4	1,34014
4,50977 "	6,04382 "	1,34016
5,04233 "	6,75737 "	1,34013
3,67340 "	4,92304 "	1,34019
4,18724 "	5,61151 "	1,34015
4,55100 "	6,09916 "	1,34018
	Mittel	1,340158 ± 0,000006.

Die Übereinstimmung der Ergebnisse unter sich ist sehr gut und rund zehnmal größer als bei der ersten Untersuchung, die Richards [19]) zur Bestimmung desselben Verhältnisses im Jahre 1891 ausgeführt hatte. Mit dem Molekulargewichte 105,995 für Natriumcarbonat ergibt sich hieraus das Molekulargewicht des Natriumsulfats zu $Na_2SO_4 = 142,050$. Durch Abzug des Gewichtes Na_2O_4 folgt dann das Atomgewicht des Schwefels. Setzen wir Na = 22,997, wie bisher, so wird **S = 32,056.**

Richards und Hoover setzen ohne Begründung Na = 22,995, woraus sich ergibt **S = 32,060.**

Es ist durch dieses Verfahren der beiden Forscher eine kleine Unsicherheit entstanden, wie aus den Bemerkungen von Guye [48]), von Moles [49, 54]) und von Baxter [50]) hervorgeht. Da wir bisher keinen Grund haben, das Atomgewicht des Natriums auch trotz einer Untersuchung von Moles und Clavera [57]), sowie von Zintl und Meuwsen [58]) anders anzusetzen als bisher, so sind wir auch gezwungen, dem Schwefel das kleinere der beiden Atomgewichte 32,056 zuzuschreiben. Die Unbestimmtheit der dritten Dezimale bleibt also auch nach dieser hervorragenden Untersuchung bestehen und ist wiederum auf das Zwischenglied zurückzuführen. Es ist höchst wünschenswert, daß das Verhältnis zwischen Schwefel und Sauerstoff oder wenigstens zwischen Schwefel und Silber unmittelbar festgelegt wird.

Auffallend gut stimmt dieser kleinere Wert mit der Zahl überein, die wir aus den Untersuchungen von Stas unter Eliminierung des Silbers abgeleitet hatten, 32,056 und 32,058.

B) Gasvolumetrische Verfahren.

Schon frühzeitig hatte man versucht, die Atomgewichte der Elemente aus den spezifischen Gewichten ihrer gasförmigen Verbindungen abzuleiten. Indessen ging Berzelius mit wohlbegründeter Vorsicht an dies Verfahren heran. Denn einerseits waren die theoretischen Zusammenhänge zwischen der Zusammensetzung der Stoffe und ihrem Volumen in gasförmigem Zustande noch nicht genügend erkannt und geklärt, andererseits war die Technik der

Bestimmung der spezifischen Gewichte von Gasen nicht hinreichend weit vorgeschritten. Berzelius schreibt daher: „Aus den spezifischen Gewichten des Schwefelwasserstoffs und der schwefligen Säure [d. i. SO_2] kann man das Atomgewicht des Schwefels nicht mit Sicherheit ableiten, weil diese beiden so hoch ausfallen, daß sie das übersteigen, was in den hervorgehenden Versuchen begründeterweise ein Beobachtungsfehler sein kann". Gay-Lussac und Thénard fanden das spezifische Gewicht des Schwefelwasserstoffs zu 1,2132, und Berzelius berechnet daraus das Atomgewicht des Schwefels zu S = 203,9, bezogen auf O = 100, oder S = 32,6 bezogen auf O = 16. Für das spezifische Gewicht des Schwefeldioxyds findet Berzelius selbst den Wert 2,247 als Mittel aus 9 Wägungen, woraus er S = 207,58 berechnet, entsprechend S = 33,2.

Auch Stas hielt die Anwendung der Gasdichten zur Berechnung von Atomgewichten in seinen Tagen noch nicht für möglich, weil eben die Genauigkeit der Messungen zu gering war. Aber zugleich war er der Meinung, daß später einmal sich diese Verfahren erfolgreich verwenden lassen würden.

Eine genaue Bestimmung der Molekular- und damit auch der Atomgewichte aus den Dichten gasförmiger Stoffe war erst möglich, als einerseits die Verfahren der Dichtebestimmung einen hohen Grad der Genauigkeit und Zuverlässigkeit erlaubten, und als andererseits die Abweichungen im Verhalten der gewöhnlichen Gase von den idealen Gasgleichungen in Rechnung gestellt werden konnten. In welcher Weise diese Korrektionen an den Messungen angebracht werden können, ist bereits in Bd. III, 3, S. 32 ausführlich dargelegt worden.

Von den Verbindungen des Schwefels, die sich zur genauen Dichtebestimmung und damit zur Bestimmung des Atomgewichtes des Schwefels eignen, kommen bisher nur H_2S und SO_2 in Frage.

1. Dichte des Schwefelwasserstoffs. Die älteren Dichtebestimmungen dieses Gases sind für unsere Zwecke zu ungenau. Auch die Dichtebestimmung durch Leduc[22]) entspricht unseren Anforderungen nicht, da der Schwefelwasserstoff nach seiner eigenen Angabe durch etwas Wasserstoff verunreinigt war. Nach Anbringung von Korrekturen gibt Leduc den Wert $1{,}1895 \pm 0{,}0004$ an, bezogen auf Luft gleich 1.

Von etwas größerer Genauigkeit sind die Messungen von Baume und Perrot[42]). Zur Ausmerzung der Kondensationswirkungen der Glasoberfläche wurden die Messungen in drei Glasballons verschiedener Größe ausgeführt. Das „rohe" Gewicht eines Liters H_2S, der nach verschiedenen Verfahren dargestellt und sorgfältig gereinigt worden war, ergab sich zu

I	II	III
1,53934	1,54126	1,53843
1,53862	1,53789	1,53843
1,53798	1,53890	1,53929
1,53860	1,53943	1,53900
1,53917	1,53921	1,53960
1,53938	1,53964	1,54069
1,538848	1,539388	1,539260

Die Abweichungen der einzelnen Versuche untereinander in den drei Versuchsreihen sind für unsere Zwecke nicht unerheblich und betragen im ungünstigsten Falle jedesmal 0,1, 0,2 und 0,15 Proz. Das Mittel aus den drei Reihen ist 1,539165. Nach Reduktion dieses Mittelwertes auf den normalen Zustand erhalten wir für das Gewicht eines Liters H_2S bei 0^0 und 760 mm unter 45^0 Breite in Meereshöhe den Wert $L = 1,5392$.

Da die kritischen Werte des Schwefelwasserstoffs mehrfach mit einiger Übereinstimmung gemessen sind, so können wir das Molekulargewicht des H_2S nach der Formel $M = 22,412\ L:(1 + a_0)(1 - b_0)$ berechnen, wo a_0 und b_0 die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung sind, bezogen auf normale Bedingungen und berechnet aus den kritischen Werten. Aber auch hier treten uns wiederum Unsicherheiten entgegen. Das ideale Molekularvolumen $V = 22,412$ ist bisher nicht eindeutig für die Sauerstoffbasis bestimmt, sondern nur als wahrscheinlichster Mittelwert aus mehreren, voneinander etwas abweichenden Zahlen von 10 verschiedenen Gasen gewonnen worden. Wie Berthelot[27]) gezeigt hat, beträgt diese Unsicherheit 4:10000, ist also von derselben Größe wie die Unsicherheit des auf gravimetrischem Wege bestimmten Atomgewichtes des Schwefels. Dann kommen aber noch neue Fehlerquellen durch die Konstanten a_0 und b_0 hinzu. Es ergibt sich nämlich aus den kritischen Werten des H_2S nach Leduc und Sacerdote $a_0 = 0,01417$ und $b_0 = 0,00235$, nach Dewar $a_0 = 0,01388$ und $b_0 = 0,00228$ und schließlich nach Olszewski $a_0 = 0,01438$ und $b_0 = 0,00240$. Durch Einsetzen dieser drei Konstantenpaare erhält man die Molekulargewichte 34,095, 34,102 und 34,089. Durch Subtraktion der beiden H-Atome = 2,015 ergeben sich die Atomgewichte des Schwefels S = 32,080, 32,087 und 32,074. Diese Abweichungen zeigen, daß wir hier nicht über die zweite Dezimale hinauskommen. Wir setzen daher das Atomgewicht des Schwefels aus der Dichte des H_2S zu **S = 32,08.**

Die Auswertung der Dichte des H_2S zur Bestimmung des Atomgewichtes des S nach der Grenzdichtenmethode oder nach anderen Verfahren läßt sich bisher aus Mangel an Messungen nicht durchführen*).

2. Dichte des Schwefeldioxyds. Obwohl die Dichte des SO_2 schon häufig bestimmt worden ist, kommen für uns nur drei Untersuchungen in Betracht. Leduc[23]) fand die Dichte des Schwefeldioxyds, in Paris auf Luft von der Dichte 1,29273 bezogen, gleich 2,2639 und schätzt die Unsicherheit dieser Zahl auf eine Einheit der letzten Stelle. Das Gewicht eines Normalliters SO_2 ergibt sich daraus zu $L = 2,2639 \cdot 1,29273 = 2,9266$ g mit derselben Unsicherheit.

Jaquerod und Pintza[41]) geben ihre Messungen ausführlicher wieder. Zur Ermittlung des Kompressibilitätskoeffizienten wurde die Dichte des Schwefeldioxyds bei drei verschiedenen Drucken bestimmt.

*) Die Angabe von Richards und Jones (Z. anorg. Chem. **55**, 74 [1907]), daß Leduc (Ann. chim. phys. [7] **15**, 94 [1898]) die Molekulargewichte des $H_2S = 34,071$ und des $SO_2 = 64,056$ aus den Gasdichten nach seiner Methode der Molekularvolumina abgeleitet und daraus die Atomgewichte S = 32,056 und 32,056 berechnet hätte, ist irrtümlich. R. u. J. scheinen diese falsche Angabe den Recalculations von Clarke, 3 Aufl., S. 134 entnommen zu haben, wo sie sich in ebenso unrichtiger Form befindet. Leduc hat im Gegenteil das Atomgewicht des S aus den Stasschen gravimetrischen Werten abgeleitet und damit seine Molekulargewichte berechnet.

0^0 und 760 mm	0^0 und 570 mm	0^0 und 380 mm
2,92655	2,1789	1,44505
,92637		1,44556
2,92690		1,44580
2,92640		1,44540
2,92692		1,44613
2,92659		1,44559
,92672		
2,926 4		

Die größte Abweichung in der ersten Versuchsreihe beträgt 0,2 : 1000 in der letzten Reihe 0,7 : 1000. Das Gewicht eines Normalliters SO_2 ergibt sich also aus der ersten Versuchsreihe zu 2,9266 mit einer Unsicherheit von fast 1 in der letzten Stelle. Unter denselben Versuchsbedingungen war das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff 1,4292 g.

Die dritte Bestimmung der Dichte des SO_2 rührt von Baume[40]) her Um die Oberflächenwirkungen des Glases in Rechnung stellen zu können arbeitete er ähnlich wie beim H_2S in Glasballons verschiedener Größe.

Er fand folgende unkorrigierte „rohe" Gewichte:

Ballon I	Ballon II
2,92886	2,92662
2,92592	2,92718
2,92683	2,92632
2,92500	2,92711
2,926652	2,9 623
	2,926692

Die größten Abweichungen betragen 1,3 : 1000 und 0,3 : 1000. Nach Anbringung der nötigen Korrekturen gehen diese beiden Mittelwerte über in 2,92662 und 2,92660. Wir erhalten also für das Gewicht eines Normalliters SO_2 schließlich den Wert 2,9266 mit einer Unsicherheit von 1 in der letzten Stelle. Das ist aber derselbe Wert, den auch Leduc und Jaquerod und Pintza gefunden haben. Baume bestimmte noch das Gewicht eines Liters SO_2 bei 0^0 und 518,2 mm Druck zu 1,9802 und bei 311,3 mm zu 1,1820 g, so daß er hieraus den Kompressibilitätskoeffizienten berechnen konnte.

Wir setzen also das Gewicht eines Normalliters $SO_2 = 2{,}9266$ g und stehen vor der Aufgabe, aus dieser Zahl das Molekulargewicht des SO_2 in bezug auf $O_2 = 32$ zu berechnen, indem wir die Korrekturen für die Abweichungen dieses leicht zu verflüssigenden Gases von den idealen Gasgesetzen anbringen.

α) Korrektionen mit Hilfe der kritischen Werte. Hierfür benutzen wir die Gleichung $M = 22{,}412\ L : (1 + a_0)(1 - b_0)$. Die Unsicherheit des idealen Molekularvolumens ist bereits erwähnt worden. Hier kommt nun noch ein kleiner Zirkelschluß in Betracht. Denn Berthelot[27]) hat bei der Ableitung dieses Wertes neben anderen Gasen auch das Schwefeldioxyd benutzt, in dessen Molekularvolumen aber bereits das gravimetrisch gefundene Atomgewicht des S enthalten ist. Recht bedenklich sind die abweichenden Werte für a_0 und b_0, die von verschiedenen Forschern benutzt werden. Baume[40]), der den kritischen Druck des SO_2 zu 77,95 Atm. und die absolute kritische Temperatur zu $430{,}2^0$ bestimmt hat, berechnet hieraus $a_0 = 0{,}02837$ und

$b_0 = 0,00267$. Daraus ergibt sich das Molekulargewicht $SO_2 = 63,953$. Guye[29, 30]) wiederum berechnet $a_0 = 0,02644$ und $b_0 = 0,00255$, woraus sich $SO_2 = 64,065$ ergibt. Je nach den angewendeten Korrektionsdaten erhalten wir also das Atomgewicht des Schwefels zu **S = 31,95** oder **S = 32,06.**

β) Korrektionen mit Hilfe der Grenzdichten. Nach den Darlegungen Berthelots[25]) verhalten sich die Dichten zweier Gase bei unendlich kleinem Drucke genau wie ihre Molekulargewichte. Da wir die Molekular- und Atomgewichte auf die Sauerstoffbasis beziehen, so ergibt sich der gesuchte Wert durch Beziehung der Grenzdichte des Gases zur Grenzdichte des Sauerstoffes. Die Grenzdichten der Gase lassen sich aus den Gewichten eines Normalliters L nach der Formel $L_0 = L(1 - A_0)$ berechnen, wo A_0 der Kompressibilitätskoeffizient für unendlich kleine Drucke ist. Für diesen Druck kann man sehr häufig den Kompressibilitätskoeffizienten A^2_1 oder $A^1_{0,5}$ usw. setzen, d. h. den mittleren Kompressibilitätskoeffizienten zwischen 2 und 1 Atm., oder zwischen 1 und 0,5 Atm. Bei leicht zu verflüssigenden Gasen jedoch ändert sich A etwas mit dem Drucke, so daß noch besondere Korrektionen anzubringen sind, die sich aus der van der Waalsschen Gleichung ergeben. Ist also die Grenzdichte des SO_2 gleich $L(1 - A)$ und die des O_2 gleich $L'(1 - A')$, so ist das Molekulargewicht des SO_2 gleich $M = 32 \frac{L(1 - A)}{L'(1 - A')}$. Baume[38]) hatte das Litergewicht des SO_2 zu 2,9266 g und den Kompressibilitätskoeffizienten $A_0 = 0,02381$, das Litergewicht des O_2 zu 1,4290 und dessen A_0 zu 0,00097 bestimmt. Daraus ergibt sich nach Jaquerod und Scheuer[32, 39]) $M = 32 \cdot 2,9266 \cdot 0,97619 : 1,4290 \cdot 0,99903 = 64,038$ oder **S = 32,04.**

Auf etwas anderem Wege bestimmten Jaquerod und Pintza[28, 41]) die Grenzdichte der beiden Gase. Sie hatten die Dichte des SO_2 bei drei verschiedenen Drucken gemessen. Unter der begründeten Annahme, daß die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen mit fallenden Drucken kleiner werden und beim Druck Null ganz verschwinden, extrapolierten sie (unter der vielleicht nicht ganz zutreffenden Annahme einer linearen Abhängigkeit der Abweichungen vom Drucke) gradlinig auf den Druck Null, wo sie $L_0 = 2,85624$ für SO_2 und $L'_0 = 1,4279$ für O_2 errechneten. Dann wird $M = 32 \cdot 2,85624 : 1,4279 = 64,010$ und **S = 32,01.**

Mit Hilfe der Baumeschen Kompressibilitätskoeffizienten berechnen sich die Grenzdichten etwas abweichend zu 2,8569 für SO_2 und 1,4276 für O_2.

Neben der soeben verwendeten Grenzdichtenformel, durch die wir die Molekulargewichte unmittelbar mit dem Sauerstoff in Beziehung setzen, wird von verschiedenen Forschern auch die Gleichung $M = 22,412 \cdot L(1 - A)$ benutzt. Dieses Korrektionsverfahren ist natürlich weniger genau als das vorhergehende[35]), da der Wert 22,412 des Molekularvolumens eines idealen Gases etwas unsicher ist. Baume[40]) setzte in diese Formel für A das Mittel 0,02380 ein, das sich aus den von ihm und von Jaquerod und Scheuer[32, 39]) bestimmten Kompressibilitätskoeffizienten 0,02381 und 0,02379 zwischen 1 und 0 Atm. Druck ergibt. Dann wird $M = 22,412 \cdot 2,9266 \cdot 0,97620 = 64,029$ und **S = 32,03.**

Daß die Berechnung der Kompressibilitätskoeffizienten noch ein Moment der Unsicherheit in sich trägt, zeigen die Versuche von Jaquerod und Scheuer[32]), die A zwischen 800 und 400 mm zu 0,02384, zwischen 400 und 200 mm aber zu 0,02360 fanden. Bei einer Durchrechnung der Versuche

von Jaquerod und Scheuer kommt Wourtzel[51]) daher wiederum zu etwas anderen Ergebnissen und berechnet das Molekulargewicht des SO_2 zu M = 64,059 oder **S = 32,06.**

Wie sehr schwankend der Boden hier noch ist, zeigen uns auch die wiederholten Neuberechnungen des Kompressibilitätskoeffizienten durch Berthelot selbst und seine Polemik[35]) gegen Guye[36]). Nachdem Berthelot ursprünglich A = 0,02358 angenommen und damit M = 64,050 oder **S = 32,05** berechnet hatte, kommt er in letzter Zeit zu etwas anderen Zahlen.

Da wir keinem oben berechneten Molekulargewichte von SO_2 ein besonderes Gewicht beilegen können, so nehmen wir das Mittel 64,029 als wahrscheinlichsten Wert, woraus sich das Atomgewicht des Schwefels zu **S = 32,03** ergibt. Da sich aus der Dichte des Schwefelwasserstoffes S = 32,08 ergeben hatte, so kommen wir schließlich als Ergebnis aller Gasdichtebestimmungen zu **S = 32,06** mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der zweiten Dezimale. Diese Unsicherheit ist fast zehnmal größer als bei den besten gravimetrischen Bestimmungen.

So groß also auch der erste Erfolg der gasvolumetrischen Verfahren bei der Revision des Atomgewichtes des Stickstoffs gewesen ist, so müssen wir doch jetzt sagen, daß für eine allgemeinere Anwendung vorläufig noch zu wenig experimentelles Material vorliegt, daß außerdem die Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Korrektionen noch zu wünschen übrig läßt.

(Diese vorsichtige Bewertung der physiko-chemischen Atomgewichtsbestimmungsverfahren war bereits im Sommer 1921 niedergeschrieben. Seitdem haben sich auch andere Forscher wie z. B. P. G. Baxter[55]), in ähnlicher zurückhaltender Weise gegenüber den gasvolumetrischen Verfahren geäußert.)

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	S =
	Gravimetrisch.		
Berzelius	1820	$Pb : PbSO_4$	32,1
		$Ag : Ag_2S$	32,2
		$AgCl : Ag_2S$	32,6
Turner	1833	$Pb : PbSO_4$	32,1
		$PbO : PbSO_4$	32,1
		$BaO : BaSO_4$	32,2
Svanberg und Struve	1848	$AgCl : Ag_2S$	32,1
Struve	1851	$Ag_2SO_4 : Ag$	31,9
Dumas	1858	$Ag : Ag_2S$	31,98
Stas	1860	$Ag : Ag_2S$	32,04
		$Ag_2SO_4 : Ag$	32,02
		$S : O$	32,058
Cooke	1878	$Ag_2S : Ag$	32,12
		" "	31,97
Richards	1891	$Na_2CO_3 : Na_2SO_4$	32,041
Richards und Jones	1907	$Ag_2SO_4 : AgCl$	32,068
Burt und Usher	1911	$N_4S_4 : S$	32,065
Richards und Hoover	1915	$Na_2CO_3 : Na_2SO_4$	32,056

Gasvolumetrisch.

Berthelot	1899	$SO_2 : O_2$	32,05
Jaquerod und Pintza	1904	$SO_2 : O_2$	32,01
Guye	1904	SO_2 : 22,412	32,06
Baume	1908	SO_2 : 22,412	32,03
Baume	1908	SO_2 : 22,412	31,95
Jaquerod und Scheuer	1908	$SO_2 : O_2$	32,04
Baume und Perrot	1908	H_2S : 22,412	32,08
Wourtzel	1920	SO_2 : 22,412	32,06

Zusammenfassung.

Seit den Untersuchungen von Stas und seinen Nachfolgern steht es unzweifelhaft fest, daß die erste Dezimale im Atomgewicht des Schwefels 0 ist. Über die zweite Dezimale sagen die gasvolumetrischen Bestimmungen nichts Sicheres mehr aus. Von den gravimetrischen Untersuchungen kommen nur die drei letzten in Betracht. Der große Unterschied zwischen Richards-Jones und Burt-Usher einerseits und Richards-Hoover andererseits läßt sich noch nicht erklären. Sicher ist nur, daß die zweite Dezimale von 6 nur um wenige Einheiten der dritten Dezimale abweicht. Wir nehmen bis auf weiteres aus Mangel an entscheidenden Gründen das Mittel und setzen

S = 32,063

mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der letzten Dezimale.

Es sei zum Schluß noch erwähnt, daß verschiedene Atomgewichte in diesem Handbuch bisher mit dem Atomgewicht S = 32,069 berechnet worden sind.

Literatur.

1) H. Davy, Philos. Trans. **1808**, 16 (Anmerkung).
2) J. Dalton, Gilberts Ann. **28**, 397 (1805). A new system of chemical philosophy, 1808—27.
3) J. L. Gay-Lussac, Mem. Soc. d'Arçeuil **2**, 206 (1809); Gilb. Ann. **36**, 6 (1810).
4) J. J. Berzelius, Gilb. Ann. **37**, 259, 276, 324, 459 (1811).
5) A. Avogadro, Journ. Phys. Delamétherie **73**, 58 (1811).
6) J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **23**, 112 (1818).
7) J. J. Berzelius, Versuch über die Theorie der chem. Proportionen, deutsch von K. Blöde (1820).
8) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 15 (1826).
9) E. Turner, Phil. Trans. **119**, 296 (1829); Pogg. Ann. **31**, 637 (1834) Journ. pr Chem. **2**, 278 (1834).
10) E. Turner, Phil. Trans. **123**, 527 (1833); Lieb. Ann. **13**, 14 (1835).
11) Erdmann und Marchand, Journ. pr. Chem. **31**, 395 (1844); Lieb. Ann. **52** 219 (1844).
12) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl., Bd. III, S. 1186 (1845); Oefversigt Kon. Vet. Akad. Förh. **1845**, 85; Pogg. Ann. **65**, 319 (1845).
13) Svanberg und Struve, Journ. prakt. Chem. **44**, 320 (1848).
14) Struve, Lieb. Ann. **80**, 203 (1851); Oefversigt Kon. Vet. Akad. Förhandl. **6**, 614 (1850).
15) J. Dumas, Ann. chim. phys. [3] **55**, 146 (1858); Lieb. Ann. **105**, 88 (1858); **113**, 24 (1859).
16) J. S. Stas, Bull. Acad. Belge [2] **10**, 153, 322 (1860); Oeuvres compl. (1894)

17) J. P. Cooke, Proceed. Amer. Acad. **13**, 52 (1878).
18) van der Plaats, Ann. chim. phys. [6] **7**, 499 (1886).
19) Th. W. Richards, Proceed. Amer. Acad. **26**, 240 (1891); Z. anorg. Chem. **1**, 180 (1892); vgl. dieses Handbuch Bd. II, 1, S. 461 und 462.
20) van der Plaats, Compt. rend. **116**, 1363 (1893).
21) Jul. Thomsen, Zeitschr. phys. Chem. **13**, 726 (1894).
22) Th. Gross, Pogg. Ann. [2] **46**, 171 (1894).
23) A. Leduc, Ann. chim. phys. [7] **15**, 36 (1898).
24) Alexander, Zeitschr. Elektrochem. **5**, 93 (1898).
25) D. Berthelot, Journ. Phys. [3] **8**, 271 (1899).
26) Th. W. Richards, Zeitschr. phys. Chem. **46**, 189 (1903).
27) D. Berthelot, Zeitschr. Elektrochem. **10**, 621 (1904).
28) A. Jaquerod und A. Pintza, Compt. rend. **139**, 129 (1904).
29) Ph. Guye, Compt. rend. **138**, 1215 (1904).
30) Ph. Guye, Journ. Chim. phys. **3**, 321 (1905).
31) Th. W. Richards und R. C. Wells, Zeitschr. anorg. Chem. **47**, 56 (1905).
32) A. Jaquerod und O. Scheuer, Compt. rend. **140**, 1384 (1905).
32a) C. Fink, Dissert. Leipzig 1907.
33) Th. W. Richards und Gr. Jones, Publ. Carnegie Instit. Wash. Nr. 69, S. 47 Zeitschr. anorg. Chem. **55**, 72 (1907).
34) A. Wigand, Ann. Phys. [4] **22**, 64 (1907).
35) D. Berthelot, Compt. rend. **145**, 180, 317 (1907).
36) Ph. Guye, Compt. rend.. **144**, 1360 (1907).
37) v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 320 (1907).
38) G. Baume, Journ. Chim. phys. **6**, 83 (1908).
39) A. Jaquerod und O. Scheuer, Mém. Soc. Phys. Hist. nat. Genève **35**, 675 (1908).
40) G. Baume, Journ. Chim. phys. **6**, 44 (1908).
41) A. Jaquerod und A. Pintza, Mém. Soc. Phys. Hist. nat. Genève **35**, 547 (1908).
42) G. Baume nnd F. L. Perrot, Journ. Chim. phys. **6**, 610 (1908).
43) Jul. Meyer, Allotropie der chem. Elemente, Stuttgart 1910, S. 45.
44) Vgl. z. B. A. Thiel, Stand der Indikatorenfrage, Stuttgart 1911.
45) F. P. Burt und F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. London, A, **85**, 82 (1911).
46) Th. W. Richards und Ch. R. Hoover, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, I, 95 (1915).
47) Th. W. Richards und Ch. R. Hoover, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, I, 108 (1915).
48) Ph. Guye, Journ. Chim. phys. **15**, 60 (1917).
49) E. Moles, Journ. Chim. phys. **15**, 51 (1917).
50) Gr. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1009 (1918).
51) E. Wourtzel, Journ. Chim. phys. **18**, 142 (1920).
52) F. W. Aston, Phil. Mag. [6] **40**, 628 (1920).
53) Für die Gasdichtebestimmungen bis zum Jahre 1908 sei vor allem auf die ausgezeichnete Zusammenstellung der Genfer Arbeiten in den Mémoires de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, Bd. **35**, 547—694 (1908) hingewiesen.
54) E. Moles, Journ. chim. phys. **19**, 100, 310 (1921).
55) G. P. Baxter, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 601 (1922).
56) F. W. Aston, Isotopie, Leipzig 1923.
57) E. Moles und J. M. Clavera, Zeitschr. physikal. Chem. **107**, 423 (1923).
58) Zintl und Meuwsen, Zeitschr. anorgan. Chem. **136**, 223 (1924).

Abgeschlossen im März 1925.

Julius Meyer.

Schwefel.

Geschichtliches. Der Schwefel gehört zu den am längsten bekannten Stoffen. Das häufige Vorkommen, die verhältnismäßig leichte Entzündbarkeit und die auffallenden Eigenschaften der Verbrennungsprodukte mußten schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Menschen auf ihn lenken. Schon in der Bibel wird der Schwefel erwähnt; Homer erzählt gelegentlich von der Benutzung brennenden Schwefels zur Desinfektion von Räumen und ganzen Häusern und Dioskorides kennt schon dermatologische Anwendungen und Schwefelpflaster. Die Römer begannen die Schwefellager der appenninischen Halbinsel auszubeuten und zogen von der keimtötenden Wirkung des Schwefeldioxyds z. B. für die Reinigung von Weinfässern Nutzen. Später, zur Zeit der Alchimisten, mußte der Begriff „Schwefel“ eine ganze Eigenschaftsgruppe decken: alle brennbaren Stoffe „enthielten Schwefel“. Daneben schritt die Erforschung der Eigenschaften des Schwefels selbst nur sehr langsam fort. Geber beschreibt zuerst die Schwefelmilch, Basilius Valentinus (15. Jahrhundert) zuerst die Darstellung sublimierten Schwefels (Schwefelblumen) und die Löslichkeit von Schwefel in Terpentinöl [1]). Die erste ausführliche Monographie ist wohl die „Abhandlung vom Schwefel“ von Wasserberg, gewesen [2]). Lange Zeit blieb die Stellung des Schwefels als Element bestritten. Davy glaubte noch 1808 [3]), daß Schwefel gebundenen Sauerstoff enthalte, erst Gay Lussac und Thénard [4]) haben zweifellos festgestellt, daß Schwefel ein Element ist, nachdem bereits Lavoisier die elementare Natur des Schwefels erkannt hatte.

Die Schwierigkeit, den käuflichen Schwefel von den letzten Spuren von Verunreinigungen (namentlich von Eisen [5]), [6])) zu befreien, hat es verschuldet, daß noch in neuerer Zeit vielfach Versuche beschrieben worden sind [7]), die eine Umwandlung von Schwefel mittels einfacher chemischer Operationen in andere Elemente (offenbar meistens in Eisen) dartun sollten, Versuche, die natürlich einer ernsten Überprüfung niemals standgehalten haben.

Über die Geschichte der Kenntnis des Schwefels im letztverflossenen Jahrhundert, sowie über die der einzelnen Verbindungen sei auf die folgenden Abschnitte verwiesen.

Vorkommen. Schwefel gehört zu den verbreitetsten Elementen. Den Gehalt der Erdrinde (bis zu 20 km Tiefe) an Schwefel als Element und in Verbindungen schätzen Clarke [7a]) und Washington auf etwa 0,04 Proz. Im Meerwasser ist Schwefel in Form der aus den Gesteinen herausgelösten Sulfate verhältnismäßig angereichert. Die Meere enthalten zusammen etwa $1{,}1 \cdot 10^{15}$ Tonnen Schwefel (als Sulfat) oder 0,08 Proz.*), auf den Gehalt des Meerwassers an festen Salzen berechnet beträgt die Menge Schwefel 2,5 Proz.*). In der Tiefe

*) Diese Zahlen sind hier mit Hilfe der Tabellen Dittmars, Challenger Exped. Physics, Bd. 1 berechnet.

der Erde, unterhalb der Silikatschalen, werden große Mengen von Schwefel in Form von Sulfiden, namentlich Eisensulfid, vermutet. In der Atmosphäre sind Schwefelverbindungen nur gelegentliche Bestandteile, so z. B. Schwefeldioxyd in der Luft über Fabrikstädten.

Für das kosmische Vorkommen des Elementes liegt ein direkter Beweis vor in dem häufigen Gehalt der Meteorite an Schwefeleisen. Körnchen von elementarem Schwefel, die in Meteoriten gefunden wurden, sind wahrscheinlich auf sekundäre Zersetzungen von Eisensulfid zurückzuführen. Ob in der Sonne Schwefel vorkommt, ist zweifelhaft. Der spektroskopische Nachweis Youngs[8]) wird von anderen bestritten, wobei es freilich nicht ausgeschlossen ist, daß das verhältnismäßig schwache, von dem glühenden Schwefeldampf emittierte Licht durch die anderen Spektren maskiert wird (Arrhenius). Daß Schwefel in einer Reihe von heißen Sternen vorkommt, konnte Lockyer[9]) spektroskopisch zeigen. Er nimmt an, daß nur Sterne von einer gewissen Temperatur dieses Element enthalten, weder heißere Sterne als es $\varkappa$ Orionis ist, noch kältere als Riegel[10]). Allerdings läßt sich vorläufig nicht übersehen ob eine solche Beschränkung möglich ist.

In der Erdkruste finden wir den Schwefel hauptsächlich in gediegenem Zustande als elementaren Schwefel und in Form von Sulfiden und Sulfaten. Die wichtigsten Mineralien, die Schwefel enthalten, sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Sulfide.

Mineral	Formel
Kupferglanz	Cu_2S
Kupferindig (Covellin)	CuS
Silberglanz	Ag_2S
Silberkupferglanz	$Ag_2S \cdot Cu_2S$
Zinkblende	ZnS
Zinnober	HgS
Bleiglanz	PbS
Realgar	AsS
Auripigment	As_2S_3
Antimonglanz	Sb_2S_3
Enargit	Cu_3AsS_4
Sprödglaserz (Stephanit)	Ag_5SbS_4
Fahlerz	Isomorphe Gemische von $4 R^I_2 S \cdot Q_2S_3$ und $4 R^{II}S \cdot Q_2S_3$ ($R^I = Cu^I$, Ag, Hg^I; R^{II} = Fe, Zn; Q = Sb, As)
Lichtrotgiltigerz (Arsensilberblende)	Ag_3AsS_3
Dunkelrotgiltigerz (Antimonsilberblende)	Ag_3SbS_3
Zinckenit	$PbS \cdot Sb_2S_3$
Bournonit	$2\,PbS \cdot Cu_2S \cdot Sb_2S_3$
Weißgiltigerz	$PbS \cdot Ag_2S \cdot Sb_2S_3$
Molybdänglanz	MoS_2
Magnetkies	Fe_7S_8
Schwefelkies (Pyrit, Eisenkies)	FeS_2
Markasit	FeS_2
Kupferkies	$CuFeS_2$
Arsenkies	$FeAsS$
Kobaltglanz	$CoAsS$

Sulfate.

Glaubersalz	$Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$
Glauberit	$Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$
Kieserit	$MgSO_4 \cdot H_2O$
Bittersalz	$MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$
Anhydrit	$CaSO_4$
Gips	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
Polyhalit	$2\,CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$
Coelestin	$SrSO_4$
Schwerspat (Baryt)	$BaSO_4$
Anglesit	$PbSO_4$
Alaune, Alunit u. a.	

Nicht unbedeutend sind die Mengen freien und gebundenen Schwefels, in den Steinkohlen[11]), [12]) und auch im Petroleum. In Form von Sulfaten und von Schwefelwasserstoff findet sich Schwefel in vielen Quellen vor. Er bildet auch einen wichtigen Bestandteil der Pflanzen, die ihn den Sulfaten des Erdbodens entnehmen (vgl. z. B. Tammann[13])) und wirkt in Form organischer Schwefelverbindungen, namentlich der Eiweißstoffe (Schwefelgehalt 0,8 bis 2 Proz.) beim Aufbau des tierischen und menschlichen Organismus mit. Daher finden sich Schwefelverbindungen auch stets in allen tierischen Flüssigkeiten, Sekreten und Ausscheidungen und bei der Verwesung von Tierleichen. Über die Bedeutung des Schwefels für das Nervensystem siehe z. B.[14]), über den Schwefelgehalt des Blutes[15]).

Sehr interessant ist das Vorkommen von freiem elementaren Schwefel in Form gelber Körnchen in den Zellen gewisser Mikroorganismen, der sog. Schwefelbakterien. Die Körnchen bestehen nach Olivier[17]), sowie Étard und Olivier[16]) aus reinem kristallinischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel, während Winogradsky in lebenden Zellen den Schwefel noch in weicher amorpher Form (S_μ) fand. Olivier[16]), [18]) hat angenommen, die Körnchen entständen dadurch, daß diese Bakterien Sulfate aus dem Wasser aufnehmen und zu Schwefel reduzieren, der dann im Organismus die Rolle des Sauerstoffs als oxydierendes Agens vertritt und schließlich zum größten Teil als Schwefelwasserstoff ausgeschieden, zum geringen Teil als elementarer Schwefel in den Zellen aufgefunden wird. Demgegenüber vertritt Winogradsky[19]) die wohlbegründete Ansicht, daß die Ausscheidung von Schwefelwasserstoff nur bei toten Zellen als Fäulniserscheinung auftritt, daß aber die Bildung des Schwefels in den lebenden Bakterien von der Oxydation von Schwefelwasserstoff herrührt, den sie aus den stets H_2S-haltigen stehenden Gewässern entnehmen und zunächst zu Schwefel, dann teilweise zu Sulfaten oxydieren. Danach wäre die Gegenwart von Schwefelwasserstoff in solchen Wässern nicht das Produkt dieser Bakterien, sondern ihre Existenzbedingung. Außer diesen sulfatbildenden Bakterien, zu denen z. B. die Beggiota-Arten (besonders B. alba), die Leptothrix-, Thiothrix-Arten, ferner Chromatium Okenii usw. gehören, die in stillen Meeresteilen[21]) und in den Schwefelthermen in großen Mengen zu finden sind, („Thiobakterien“[22])) gibt es auch, allerdings selten vorkommende, sulfatzerstörende (also reduzierende) Bakterien, wie z. B. Spirillum desulfuricans (Beyerinck).

Stellung des Schwefels im periodischen System.

Im periodischen System steht der Schwefel in der sechsten Gruppe, und zwar in der ersten Periode zwischen Phosphor und Chlor; dementsprechend steht er auch in chemischer Hinsicht zwischen diesen Elementen, insbesondere deswegen, weil seine positive Maximalvalenz sechs, seine negative zwei beträgt, ferner weil der Säurecharakter der Hydride in der Richtung: Phosphorwasserstoff → Schwefelwasserstoff → Chlorwasserstoff zunimmt usw. Andererseits steht der Schwefel innerhalb der sechsten Gruppe zwischen Sauerstoff und Selen und zeigt daher in seinen Wasserstoffverbindungen weitgehende Analogien zu diesen Elementen, ebenso in seinen Sauerstoffverbindungen zu Selen und Tellur, mit denen er eine Atomgewichtstriade bildet.

Das Schwefelatom hat die Ordnungszahl 16, sein Kern wird also von 16 Elektronen umkreist. Nach Bohr laufen davon zwei auf einer azimutal einquantigen, acht auf einer azimutal zweiquantigen und die äußeren sechs auf dreiquantiger Bahn. Diese sechs Elektronen kommen für das chemische Verhalten in Frage. Die Aufnahme zweier weiterer Elektronen ergänzt sie zu einer stabilen Achterschale, was die Zweiwertigkeit des Schwefels Metallen und Wasserstoff gegenüber erklärt. Über den Elektronenmechanismus der nicht so ausgeprägt heteropolaren Sauerstoffverbindungen läßt sich nur sagen, daß die sechs Schwefelelektronen drei Sauerstoffatome zu Edelgasschalen ergänzen können (SO_3). Die leichte Aneinanderlagerung der Schwefelatome im elementaren Schwefel bis zu S_8 in den Wasserstoffpolysulfiden und Polythionsäuren erklärt sich zwanglos durch die Vielwertigkeit. Von dem ebenfalls sechselektronigen Sauerstoff unterscheidet sich das Schwefelatom durch die vollendete Neonschale von acht Elektronen und das dadurch vergrößerte Atomvolumen. Entsprechend der Größe des Atoms ist es auch leichter deformierbar, was sich einmal in dem hohen Refraktionsäquivalent, vor allem aber in dessen starker Konstitutionsabhängigkeit ausspricht. Rutherford u. Chadwick[22a]) schließen daraus, daß Schwefel fast $^1/_3$ soviel weitreichende H˙-Teilchen wie Aluminium aussendet, daß er nicht aus Heliumkernen aufgebaut ist.

Elementarer Schwefel.

Vorkommen und Gewinnung. Gediegener Schwefel wird an vielen Orten gefunden, oft in schönen chemisch reinen Kristallen, meistens aber mit Gips, Ton, Mergel verunreinigt, in kleinen und größeren Lagern und Gängen. Er kommt in verschiedenen jüngeren geologischen Formationen vor, in der Regel im Tertiär. Besonders häufig finden wir Schwefellager in unmittelbarer Nähe von tätigen oder bereits erloschenen Vulkanen. Außergewöhnlich ist das Vorkommen in der Salzformation als Imprägnation auf den Abraumsalzen[23]). Von den wichtigsten Fundorten: Sizilien und Luisiana wird weiter unten noch die Rede sein. Weitere größere vulkanische Schwefellager sind die in Japan[25]), wo sich auch eine merkwürdige interessante Abart, der „rote Tellurschwefel" findet, der 0,2 Proz. Tellur und 0,06 Proz. Selen enthält[24]), und auf Java. In Italien sind noch bedeutende Schwefellager bei Perticara in der Romagna, in Rußland namentlich im Kaukasus[26]). Schöne Kristalle kommen oft von Swoszowice und von Truskawice in Galizien, auch von Conil in Spanien, ferner aus dem Ton von Radiby in Kroatien. Von Fundstätten in Deutschland sind die bei Siegen in Westfalen und bei Bonn

zu erwähnen (vgl. die ausführliche Liste in Hintzes Handbuch der Mineralogie[27]).

Darüber, in welcher Weise die Schwefellager entstanden sind, gehen die Ansichten weit auseinander. Für die vulkanischen Vorkommen sind die Hypothesen verfochten worden, daß die in den vulkanischen Ausströmungen sicher enthaltenen Gase Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd unter Bildung von Schwefel reagiert haben[28]), oder daß Schwefelwasserstoff aus Sulfiden durch den Sauerstoff der Luft zu Schwefel oxydiert wurde[11]), oder daß unterirdische Schwefelwasserstoffquellen den Schwefel absetzten[29]), [30]), oder endlich, daß die Schwefellager durch Verwitterung von Metallsulfiden entstanden sind. Die gleichfalls wiederholt geäußerte Annahme, daß aller Schwefel durch die erwähnten Mikroorganismen aus Schwefelverbindungen abgeschieden worden sei, ist wohl hinfällig. Da sich in der Nähe wenigstens der größeren Schwefellager fast immer Gipslager finden, ist die Erklärung die wahrscheinlichste, daß organische Stoffe irgendwelcher Art den Gips zu Sulfid und Schwefelwasserstoff reduzierten, der sich unter den vorhandenen Umständen zu Schwefel zersetzen mußte. In der Tat konnte man in einigen Fällen zufällig eine Neubildung von Schwefel in sulfathaltigen Erdschichten beobachten, so bei der Ausführung größerer Erdarbeiten in Paris[31]), [32]) und in Hamburg[33]). Natürlich wird es auch Fälle geben, wo das Schwefelvorkommen auf andere Weise zu erklären ist (ein solcher Fall wird weiter unten besprochen werden).

Technisch und wirtschaftlich von der größten Bedeutung sind die **sizilianischen** Schwefellager[34]), [35]), [36]), [37]). Sie liegen in der südlichen Hälfte der Insel, zwischen Catania und Girgenti. Die wichtigsten Fundstätten sind: Caltanisetta, Cattolica, Grotto, Roccalmeto, Lenara u. a. Der Schwefel findet sich hier im mittleren Miocän, in kalkhaltigem Mergel eingebettet, mit einer darüber gelagerten Gipsschicht, meist als „Schwefelerz" mit Kalktuff und Gips, auch Bitumen gemengt, manchmal aber auch in schönen Kristalldrusen. Die Schwefelerze haben einen mittleren Gehalt von etwa 25 bis 40 Proz. Schwefel. Erze mit weniger als 15 Proz. werden nicht verarbeitet, weil das Ausschmelzen des Schwefels aus dem Erz in Sizilien noch immer nur in sehr primitiver Art erfolgt. Bis vor wenigen Jahrzehnten noch wurden die Erze ausschließlich in offenen Meilern („calcarelli") auf dieselbe Weise ausgeschmolzen, wie es nach der Beschreibung des Agricola zu Römerzeiten geschah. Die Meilerhaufen werden angezündet, ein Teil des Schwefels selbst dient als Brennstoff und der geschmolzene Rest fließt an der Meilersohle ab. Das giftige Schwefeldioxyd entweicht dabei natürlich in großen Mengen, so daß der Betrieb wegen der ungeheueren Schädigung der Vegetation nur während eines Teiles des Jahres gestattet wird. Die gemauerten „calcaroni" bildeten keinen wesentlichen Fortschritt, da sie in gleicher Art, nur in größerem Maßstabe arbeiten und gleichfalls die Verbrennungswärme des Schwefels zum Ausschmelzen benutzen. Die Ausbeute an „Rohschwefel" beträgt etwa 50 bis 70 Proz. der im Erz vorhandenen Schwefelmenge, der Rest geht als Schwefeldioxyd zum Teil durch die Verbrennung, zum Teil aber auch dadurch verloren, daß die Sulfate des Erzes vom Schwefel zu Sulfiden reduziert werden:

$$CaSO_4 + 2\,S \rightarrow CaS + 2\,SO_2 .$$

In neuerer Zeit soll trotz des auf der Insel herrschenden Mangels an Brennstoffen der wesentlich ökonomischer arbeitende Ofen von Gill an vielen Orten eingeführt worden sein, von dessen einzelnen Zellen immer eine durch

Koksfeuer erhitzt wird, während das Erz in den anderen durch die heißen Schwefeldioxydabgase der ersten Zelle vorgewärmt wird, bevor man diese in die Luft entläßt. Die so entweichenden Mengen SO_2 sind natürlich für gleiche Aufarbeitung verhältnismäßig geringer, aber die Gesamtmenge ist bei einem dieser großen Öfen viel bedeutender als bei den calcaroni. Auf einer gesünderen Grundlage als diese barbarischen Verfahren ist das von Thomas und Gritti aufgebaut, in deren Apparaten die Schwefelerze durch Wasserdampf von 130^0 unter Druck ausgeschmolzen werden. Viele andere Methoden (namentlich Extraktion mittels Schwefelkohlenstoff oder mit heißer Chlorcalciumlauge) sind vorgeschlagen worden, ohne daß sie sich einbürgern konnten.

Alle diese Wege liefern zunächst Rohschwefel, der noch 0,5 bis 0,9 Proz. bituminöse Stoffe und 2 bis 7 Proz Sand und andere Mineralbestandteile enthält. Dieses Erzeugnis kann für manche Zwecke unmittelbar verwendet werden, in den meisten Fällen wird es aber zunächst durch Destillation gereinigt und kommt dann entweder als gegossener Schwefel: „Stangenschwefel" oder als sublimierter Schwefel: „Schwefelblumen" oder im Luftstrom verstäubter „ventilierter Schwefel" in den Handel. Der Stangenschwefel und in viel höherem Maße die Schwefelblumen enthalten neben kristallinischem Schwefel oft ziemlich viel „unlöslichen amorphen Schwefel" S_μ (s. S. 163), außerdem an Verunreinigungen geringe Mengen von Schwefeldioxyd und meistens Eisen und Arsen. Es ist merkwürdig, daß mit Schwefel fast immer diese beiden Elemente in größeren oder geringeren Mengen gepaart sind.

Neben dem seit Jahrhunderten bekannten und ausgebeuteten sizilianischen Schwefelvorkommen hat in den letzten Jahrzehnten der Schwefel von **Luisiana** in den Vereinigten Staaten Nordamerikas große Bedeutung erlangt. Zwischen Baumont und Lake Charles bei Iberia, nahe der Küste des Golfes von Mexiko ist dort in einer Tiefe von 150 bis 250 m ein mächtiges Schwefellager erbohrt worden, dessen Ausbeutung aber zunächst unmöglich schien, weil es unter einem von Triebsand und schwimmendem Gebirge unterlagertem Sumpfe liegt. Das Gebiet grenzt unmittelbar an Petroleumterritorien und vielleicht haben sich in diesem Falle die Schwefelmassen durch Verdunsten von Petroleumlösungen dort angesammelt. Der Union Sulphur Company ist es mit Hilfe eines geistvollen Verfahrens von Frasch[37a]) gelungen, die großen Schwierigkeiten, die hier der Schwefelgewinnung entgegenstanden, zu überwinden, und zwar, indem der Schwefel in der Tiefe aus dem Erz herausgeschmolzen wird. Es werden Systeme von konzentrischen Röhren in die Schwefelschicht eingebohrt, durch die äußeren Rohre überhitztes Wasser von 160^0 bis 170^0 unter dem entsprechenden Druck hinuntergepreßt, der den Schwefel unter Tag schmilzt, worauf er mit komprimierter Luft durch die inneren Rohre hinaufgedrückt wird[38]), [34]), [34a]). Der so erhaltene Schwefel ist verhältnismäßig rein (etwa 99,5 Proz.) und da der flüssige Brennstoff für die Kesselfeuerungen an Ort und Stelle sich findet, die Gewinnung also billig ist, ist dem sizilianischen Schwefel hier in kurzer Zeit ein überwältigender Wettbewerber entstanden.

Schwefel aus Steinkohlen. Steinkohle weist fast stets einen Gehalt an freiem und gebundenem (Pyrit- und organischem) Schwefel auf[39]), durchschnittlich etwa 1 bis 1$^1/_2$ Proz. Bei der Herstellung des Leuchtgases durch trockene Destillation der Steinkohlen geht der Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff und anderen gasförmigen Verbindungen (CS_2-Dampf, Thiophen) mit in das Gas über, das von diesen Stoffen vor seiner Verwendung befreit werden muß. Hierzu wird es durch Eisenhydroxyd (meist Raseneisenerz)

geleitet. In dieser „Gasreinigungsmasse“ reichert sich der Schwefel der Steinkohlen zunächst als FeS und teilweise auch als freier Schwefel an. Läßt man die benutzte feuchte Gasreinigungsmasse an der Luft liegen, so oxydiert sich das Eisensulfid ebenfalls zu Schwefel, und man erhält nach wiederholter Benutzung und Regeneration schließlich bis zu 60 Proz. S enthaltende Rückstände, die zur weiteren Reinigung des Leuchtgases unbrauchbar sind. In der Regel werden diese nach der Extraktion der gleichzeitig darin aufgespeicherten Ferrocyanide zu Schwefeldioxyd geröstet, oft aber wird freier Schwefel daraus, z. B. durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder durch Destillation gewonnen (sog. Gasschwefel).

Schwefel aus Sulfiden und Sulfaten. Die Herstellung von freiem Schwefel aus Pyriten und anderen Metallsulfiden durch Dissoziation bei höheren Temperaturen und Abdestillieren des Schwefels ist nur in Ausnahmefällen ökonomisch. Über die thermische Dissoziation von Eisensulfiden und Kupfersulfiden vergleiche man die Untersuchungen von v. Wartenberg[40]), Preuner und Brockmöller[40a]), Parravano und de Cesaris[40b]) sowie E. T. Allen und Lombard[40c]), über die Zersetzung dieser Sulfide wie auch des Zinksulfids mit CO_2 unter Abscheidung von Schwefel Costeanu[40d]). Mehrfach sind auch Vorschläge zur Gewinnung von freiem Schwefel aus Gips gemacht worden, aus dem man durch Reduktion mit Kohle und Zersetzen des entstandenen Sulfids mit Säure zunächst Schwefelwasserstoff herstellen kann. Der Schwefel des Glaubersalzes wird in großem Maßstabe aus den Rückständen der Sodafabrikation gewonnen. Bei dem Leblanc-Verfahren häuft sich dieser Schwefel nämlich als CaS und Calciumthiosulfat in den sogenannten „Sodarückständen“ an und wird daraus auf verschiedenen Wegen als Schwefelwasserstoff freigemacht. In einigen wenigen Fabriken wird dieses Gas unmittelbar zu Schwefeldioxyd verbrannt, das zur Schwefelsäurefabrikation dient, meist aber wird daraus zuerst Schwefel dargestellt. Da das Verfahren dazu auf einfacher Oxydation des Schwefelwasserstoffes durch den Sauerstoff der Luft oder durch SO_2 beruht, so kann auf die weiter unten folgende Besprechung des Gleichgewichtes

$$2\,H_2S + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O + 2\,S$$

verwiesen werden (S. 234); hier sei nur erwähnt, daß in der Technik diese Reaktion durch Kontaktkörper aus Eisenoxyd oder Bauxit*) oder Weldonschlamm (Ca-Manganit[41])) katalytisch beschleunigt wird.

Schwefel aus Schwefeldioxyd. Es ist gelegentlich vorgeschlagen worden, den Schwefel aus schwefeldioxydhaltigen Abgasen und Hüttenrauch durch Reduktion mit Kohle zu gewinnen. Über diese Reaktion $SO_2 + C$ siehe Seite 387.

Verwendung des Schwefels (vgl. [11a]). Am wichtigsten ist zur Zeit die Verbrennung zu Schwefeldioxyd (vielfach zum Desinfizieren oder Bleichen unmittelbar an Ort und Stelle vorgenommenes „Schwefeln“), ferner die Verwendung zum Vulkanisieren von Kautschuk und Guttapercha, weniger bedeutend bei der Herstellung von Schwefelsäure, ferner von Thiosulfaten, Schwefelkohlenstoff, Ultramarin und anderen Schwefelverbindungen. Gepulverter Schwefel wird zur Bekämpfung von Traubenschädlingen in Weinbergen auf die Blätter gestreut (wo offenbar das durch langsame Verbrennung

*) D.R.P. 173239 der Chem. Fabrik Rhenania.

gebildete Schwefeldioxyd wirksam ist). Weiter dient der Schwefel wegen seiner relativ leichten Entzündlichkeit zur Fabrikation von Zündhölzchen und von Schießpulver (dessen Verbrauch aber stark abgenommen hat); in der Elektrotechnik als Isolator usw., als Heilmittel in Form von Salben und Pflastern.

Wirtschaftliches. Das sizilianische Schwefelvorkommen ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung gewesen. In der Tat wäre die anfängliche Entwickelung der Schwefelsäurefabrikation und damit der gesamten anorganischen Großindustrie wohl kaum so rasch vor sich gegangen, wenn dieser wichtige Rohstoff nicht in so großen Mengen und unter verhältnismäßig günstigen Abbau- und Transportbedingungen zu beschaffen gewesen wäre. Später mußte sich freilich die aufgeblühte Schwefelsäureindustrie vom Rohschwefel freimachen und fand in den Kiesen und anderen Schwefelverbindungen billigen Ersatz. Den Anstoß hierzu gab zuerst das sizilianische Schwefelmonopol vom Jahre 1838, in dem die Schwefelpreise willkürlich von 120 frcs. auf 330 frcs. für 1 Tonne erhöht wurden[42]). Dieser monopolistische Druck wurde nachher gemildert, aber 1850, als die Traubenkrankheit in Europa zum erstenmal heftig auftrat, stiegen die Schwefelpreise wieder stark, und seitdem haben die Pyrite den Rohschwefel als Ausgangsstoff für die Schwefelsäurefabrikation in Deutschland fast vollkommen, in England und Frankreich zum größten Teile verdrängt. Wie sich in der folgenden Statistik ausdrückt, ist der Schwefelverbrauch trotzdem gestiegen, aber nicht entfernt in dem Maße, wie dem enormen Anwachsen der chemischen und speziell der Schwefelsäure-Industrie entsprechen würde, in der verhältnismäßig wenig elementarer Schwefel Verwendung findet. Das geringe Anwachsen ist vielmehr wahrscheinlich dem Aufblühen der Sulfitzellulose- und der Kautschukindustrie zuzuschreiben. Bis zum Anfange dieses Jahrhunderts hat Sizilien mehr als 90 Proz. der gesamten Weltproduktion (1900) von etwa 550000 Tonnen Schwefel geliefert. Von da ab macht sich der Louisiana-Schwefel immer stärker geltend, indem er zunächst den amerikanischen Markt versorgt, dann aber auch in großen Mengen ausgeführt wird. In jüngster Zeit werden auch die japanischen Schwefelerze in stark steigendem Maße ausgebeutet. Es produzierten*)

Produktion in Tausend Tonnen.							Preis pro Tonne frcs.
Jahr	Italien	Ver. Staaten	Japan	Spanien	andere Länder	Insgesamt	
1875	175	—	—	—	—	—	142
1877	250	—	—	—	—	—	—
1880	310	—	—	—	—	—	100
1890	370	—	26	3	8	407	—
1895	370	1,7	16	2	8	398	—
1900	540	4,6	14	1	17	577	100
1903	550	36	23	1,7	17	628	—
1905	570	222	25	0,6	18	833	—
1910	430	260	43	30	21	784	90
1915	318	400	61	29	—	808	100
1916	230	800	93	47	—	1170	147
1917	177	1000	100	—	—	1400	—
1918	175	1200	65	—	—	—	—
1919	150	900	—	—	—	—	—

*) Diese Zahlen sind zum Teil Lunges Handbuch 1903 entnommen, zum großen Teil verschiedenen Berichten in der „Zeitschrift für angewandte Chemie", „Chemikerzeitung" und „Chemische Industrie" sowie Ullmanns, Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. X, S. 141; vgl. auch[43]), ferner Tagesblätter.

Die Mengen des aus Gasreinigungsmasse und aus Sodarückständen gewonnenen Schwefels sind in dieser Statistik nicht einbegriffen und dürften nicht mehr als etwa 5 Proz. der gesamten Weltproduktion betragen. Die Massenproduktion von Louisiana-Schwefel hatte zunächst ein rapides Abfallen des Preises zur Folge[42]. Es kam weiterhin zu einer Krise in Sizilien, die noch jetzt trotz der Kartellierungsbestrebungen nicht ganz überwunden zu sein scheint. Zu einer ständigen großen Preisreduktion von Rohschwefel, die wahrscheinlich für die Schwefelsäureindustrie und ferner für die Metallindustrie von sehr großer Bedeutung gewesen wäre, weil sie die Rückkehr zu diesem Ausgangsmaterial zur Folge gehabt hätte, scheint es nicht zu kommen.

Darstellung von reinstem Schwefel. Man befreit den käuflichen Schwefel von den darin meist noch enthaltenen Verunreinigungen, wie Fe, As, Ca, SO_2, organischen Substanzen usw. am besten durch mehrfache Destillation im Vakuum. Gröbere Beimengungen soll man noch vor dem Destillieren dadurch entfernen[44]), daß man den geschmolzenen Schwefel durch reinste Glaswolle filtriert. Nimmt man die Destillation in Glasgefäßen vor, so werden sich aber durch Angriff derselben, wie man aus den Versuchen von Moissan[6]) schließen muß, immer wieder kleine Mengen von SO_2 bilden, die der Schwefel beim Abkühlen absorbieren würde; man soll also auch während des Abkühlens das Vakuum ständig erhalten. Es ist übrigens fraglich, ob man auch durch wiederholte Destillation im Vakuum die letzten Spuren von Eisen und Kohlenstoff, welche wahrscheinlich in Form einer flüchtigen Eisen-Kohlenstoff-Schwefel-Verbindung zunächst mit dem Schwefel überdestillieren, daraus entfernen kann. Hasslinger[5]) schlägt vor, reinsten Schwefel nicht aus käuflichem oder natürlichem, sondern durch vorsichtige Oxydation von Schwefelwasserstoff herzustellen. Ein anderer möglicher Weg wäre die Zersetzung von reinstem Thiosulfat. Um reine rhombische Schwefelkristalle darzustellen, kristallisiert man aus Schwefelkohlenstoff um, muß aber dann sorgfältig die sehr fest anhaftende Mutterlauge entfernen, am besten durch sehr langes Pressen zwischen Filtrierpapier und darauffolgendes Erhitzen auf 70 bis 80°[45]). Neuerdings zieht man vor (Aten[46]), Kruyt[47])), den Schwefel aus heißem Toluol umzukristallisieren, da sich in diesem Falle das Lösungsmittel leichter, durch kurzes Erwärmen auf 60°, entfernen läßt

Formarten des Schwefels.

Der Schwefel gehört zu den vielgestaltigsten Elementen. Im kristallinischen Zustande kommt er in mehreren Modifikationen vor; auch im geschmolzenen und dem aus der Schmelze amorph erstarrten Schwefel sind verschiedene Arten zu unterscheiden; schließlich ist der Schwefeldampf je nach Temperatur und Druck aus wechselnden Mengen mehrerer Molekelarten zusammengesetzt.

Es seien zunächst die beiden wichtigsten kristallisierten enantiotropen Modifikationen, die rhombische und die monokline, in einigen ihrer physikalischen Haupteigenschaften und in ihren gegenseitigen Beziehungen behandelt.

Rhombischer Schwefel (oktaedrischer Schwefel oder S_α). Die Kristallform von natürlichen rhombischen Schwefelkristallen hat zum erstenmal 1783 Romé De L'Isle gemessen. Seither wurden solche Messungen häufig sowohl an Kristallen von den verschiedensten Fundorten als auch an künstlichen Kristallen ausgeführt[48]). Es ist das Achsenverhältnis $a:b:c = 0{,}81309:1:1{,}90339$. Die

häufigsten natürlichen Formen sind rhombische Pyramiden. Außer auf kristallographischem Wege ist das Achsenverhältnis noch vermittels Röntgenstrahlen gemessen worden. Mark, Weißenberg und Gonell[48a]) sowie kurz darauf Mark und Wigner[48b]) haben zuerst mit Hülfe der Polanyischen Schichtenmethode, sodann nach der Seemannschen Schneidenmethode mit einer Kamera von 30 cm Durchmesser die Gitterstruktur des rhombischen Schwefels bestimmt. Die letzteren Autoren fanden durch Messungen an zwei natürlichen Kristallen aus Girgenti und einem künstlich aus CS_2 gezüchteten, daß S_α rhombisch-bipyramidal ist und einen allseitig flächenzentrierten Elementarkörper mit den Achsen $a = 10{,}61$ Å, $b = 12{,}87$ Å und $c = 24{,}56$ Å bildet, was einem Achsenverhältnis von $a:b:c = 0{,}8244:1:1{,}9083$ entspricht. [Vgl. hierzu Rosicky[48c]), der glaubt feststellen zu können, daß Schwefel nicht der rhombisch-bipyramidalen, sondern der disphenoidischen Klasse angehört]. Der Elementarkörper enthält nach den Messungen von Mark und seinen Mitarbeitern 128 Atome Schwefel. Schöne künstliche Kristalle erhält man beim langsamen Verdunstenlassen kaltgesättigter Schwefellösungen (z. B. aus CS_2), besonders wohlausgebildete Kristalle z. B. nach Ahrens[49]), wenn man eine Lösung von Schwefelwasserstoff in Pyridin der langsamen Oxydation durch den Sauerstoff der Luft aussetzt. Solche reinen Kristalle sind durchsichtig und honiggelb bis grüngelb. Beim Erwärmen werden sie stärker gelb, beim Abkühlen z. B. auf -78^0 nahezu weiß[50]). Die Härte ist 1 bis 2.

Die Dichte wurde von vielen Forschern bestimmt, ohne daß die Zahlen genügende Übereinstimmung zeigten. In den meisten Fällen wurden für diese Messungen sizilianische Schwefelkristalle benutzt, die fast immer kleine Einschlüsse von Luft, manchmal von Schwefeldioxyd, Eisen und anderen fremden Stoffen enthalten. Die ältere Literatur über Dichtebestimmungen ist fast vollständig von Marchand und Scherer[51]) zusammengestetlt worden.

Neuere Bestimmungen:

Beobachter	Dichte bei 0⁰ für		Dichte bei mittlerer Temperatur		
	künstl. Krist.	nat. Krist.	Temp.	künstl. Krist.	nat. Krist.
Marchand und Scherer[51])	2,050	2,068	—	—	—
Deville[52])	—	—	mittlere	2,063	2,070
Kopp[48])	—	2,069	—	—	—
Pisati[53])	—	2,0748	—	—	—
Spring[54])	2,0477	2,0788	20^0	2,0370	2,0688
Schrauf[55])	—	—	$16{,}75^0$	—	2,0667
Goldschmidt[56])	—	—	18^0	—	2,068 bis 2,070
Dewar[58])	—	—	17^0	—	2,0522

Eine vollständige Aufklärung der zahlreichen Unstimmigkeiten zwischen diesen Messungen fehlt noch, und neue Präzisionsmessungen über die Dichte von rhombischem Schwefel wären erwünscht. Vorderhand können wir die Dichte für 0^0 zu 2,07, für Zimmertemperatur zu etwa 2,06 annehmen, mit einem möglichen Fehler von einer Einheit in der letzten Dezimalstelle.

Verhältnismäßig genauer ist die Änderung der Dichte mit der Temperatur, die Ausdehnung, bekannt. Allgemein läßt sich sagen, daß die Ausdehnung von rhombischem Schwefel mit der Temperatur recht stark zunimmt. Die

linearen Ausdehnungskoeffizienten nach den verschiedenen kristallographischen Achsen hat Schrauf[55]) genau gemessen. Er findet:

				Mittel
bei 17,96°	$\beta_a = 0{,}00006698$	$\beta_b = 0{,}00007803$	$\beta_c = 0{,}00001983$	$\beta_m = 0{,}00005495$
bei 21,25°	$\beta_a = 0{,}00007138$	$\beta_b = 0{,}00008604$	$\beta_c = 0{,}00002144$	$\beta_m = 0{,}00005962$

und für die Änderung der linearen Ausdehnungskoeffizienten in mäßigem Temperaturintervall (etwa zwischen 10° und 32°)

$$\beta_a{}^t = \beta_a{}^{17,96}(1 + 0{,}019965\,\Delta t);\quad \beta_b{}^t = \beta_b{}^{17,96}(1 + 0{,}031173\,\Delta t)$$

und

$$\beta_c{}^t = \beta_c{}^{17,96}(1 + 0{,}0247633\,\Delta t), \text{ wenn } \Delta t = t - 17{,}96^0.$$

Die kubischen Ausdehnungskoeffizienten haben an natürlichen Schwefelkristallen Kopp, Russner, Fizeau[59]), und Spring, an künstlichen Kristallen Spring[51]) in größerem Temperaturintervall gemessen: Die Ausdehnung erfolgt, wie Kopp[48]) auch [60]) nachgewiesen hat, unregelmäßig, die Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten ist zwischen 0° und 10° klein, wird dann zwischen 10° und 80° größer und dann wieder kleiner, so daß sich für den Bereich von 0° bis zum Schmelzpunkt die Ausdehnung nicht durch eine Interpolationsformel wiedergeben läßt. Drückt man das Volum bei t° aus durch $v_t = v_o(1 + at + bt^2 + ct^3)$, so ist zwischen 0° und 78°

nach Kopp[48])	$a = 1{,}0458 \cdot 10^{-4}$	$b = 2{,}6588 \cdot 10^{-6}$	$c = -1{,}4673 \cdot 10^{-8}$
nach Russner[61])	$a = 1{,}28 \cdot 10^{-4}$	$b = 1{,}86 \cdot 10^{-6}$	$c = -1{,}53 \cdot 10^{-8}$

dagegen gilt zwischen 78° und dem Schmelzpunkt (für rhombischen Schwefel) nach Kopp die Formel

$$v = 1{,}01737 - 8{,}526 \cdot 10^{-4}\,d + 8{,}0157 \cdot 10^{-6}\,d^2, \text{ wo } d = t - 78^0$$

Zum Vergleich mit den Resultaten von Spring[51]) interpolieren wir mit Hilfe dieser Formeln, indem wir wieder das Volum bei 0° gleich 1 setzen, die Volumina:

bei	Kopp	Russner	Spring (nat. Krist.)	Spring (künstl. Krist.)
0°	1,0000	1,000000	1,000000	1,000000
20°	1,0030	1,003182	1,004862	1,004243
40°	1,0075	1,007117	1,009889	1,009336
60°	1,0127	1,010981	1,015035	1,014632
80°	1,0179	—	1 020338	1,023183
90°	1,0203	—	—	—
100°	1,0374	—	1,02605	1,03541

Ferner können wir zum Vergleich mit den Messungen Schraufs[62]) und Fizeaus den mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten heranziehen. Der dreifache Wert desselben ist bekanntlich nahezu gleich dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten. Darnach beträgt der kubische Ausdehnungskoeffizient in der Nähe von 40° nach Fizeau[59]): 0 00019239 + 0,0000003348 (t — 40°), bei 16,75° nach Schrauf[62]): 0,000138354 und nach demselben Verfasser in der Nähe von 17,96°:

$$0{,}000164838 + 0{,}00000142023\,(t - 17{,}96^0).$$

Vergleichen wir die daraus berechneten Zahlen, so ist der kubische Ausdehnungskoeffizient $3\beta \cdot 10^7$:

bei	nach Kopp	Fizeau	Russner	Spring (natürl.)	Spring (künstl.)	Schrauf
20° bis 21°	1872	1731 ber.	1599	2430	2122	1788
30°	—	—	1699	2436	2220	2160
40°	—	1924	1780	2470	2334	—
87°	2066	—	—	—	—	1536 extrap.

Die Messungen von Schrauf sind sehr genau, vertragen aber die große Extrapolation kaum. Die Werte von Spring scheinen durchweg zu hoch. Man wird demnach bei mittleren Temperaturen den Zahlen von Schrauf, bei höheren jenen von Kopp den Vorzug geben dürfen.

Für Temperaturen unter 0° liegt nur eine Messung von Dewar vor, der die Dichte bei der Siedetemperatur der flüssigen Luft (— 186°) zu 2,0989 bestimmte, wonach sich der kubische Ausdehnungskoeffizient zwischen dieser Temperatur und Zimmertemperatur zu ungefähr 0,000118 ergeben würde.

Die spezifische Wärme von rhombischem Schwefel ist vielfach bestimmt worden, neuerdings besonders genau und in größerem Temperaturbereich. Die ältesten ungefähren Bestimmungen von Marchand und Scherer und von Dulong und Petit sind unbrauchbar. Die anderen Messungen der mittleren spezifischen Wärme bei mittleren Temperaturen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Beobachter	Bemerkung	Temperaturintervall	mittlere spez. Wärme
Regnault[63].	Alter S aus Schmelzfluß	3° bis 98°	0,1764
Regnault[63].	nat. Krist.	ebenso	0,1776
Kopp[64] . . .	ebenso (Aschengehalt!)	17° bis 45°	0,163
Bunsen[65] . .	sehr alter Stangenschwefel	0° bis 100°	0,1712
Kurbatoff[66]	rhomb. Schwefel	23° bis 92°	0,1759
Wigand[67] .	ebenso	0° bis 94,77°	0,1751
Wigand[67] .	ebenso	0° bis 32,04°	0,1719
Lindemann[68]	ebenso	1° bis 30,6°	0,1708
Wigand[67] .	ebenso	0° bis 54,20°	0,1728
Koref[68] . . .	ebenso	1,7° bis 46,5°	0,1705

Für tiefere Temperaturen liegen folgende Messungen vor:

Beobachter	Temperaturintervall	mittl. spez. Wärme
Forch u. Nordmeyer[69]	+ 14° und — 192°	0,135
Dewar[70]	+ 18° und — 188°	0,137
Richards u. Jakson[71] .	+ 20° und — 188°	0,131
Koref[68]	0° und — 76,9°	0,1537
Koref[68]	— 80,7° und — 189,0°	0,1131
Barschall[73] *)	— 74° und — 183,3°	0,116 bis 0,121

Aus diesen Werten läßt sich die wahre spezifische Wärme für mittlere Temperaturen annähernd berechnen, und zwar nach Wigand

bei + 74,49° zu 0,1780 Atomwärme 5,70
+ 43,12° zu 0,1742 „ 5,57
+ 16,02° zu 0,1719 „ 5,50

Nernst[68] hat die wahre spezifische Wärme nach seiner bekannten Methode unmittelbar gemessen:

*) Aus der Mitteilung geht nicht hervor, ob der Schwefel völlig zu rhombischem umgewandelt war.

für -75^0	0,1473	Atomwärme	4,72
-180^0	0,0915	„	2,93
-190^0	0,0843	„	2,70

Darnach fällt die spezifische Wärme des rhombischen Schwefels gegen den absoluten Nullpunkt hin steil ab, wie es das Nernstsche Theorem und die Einsteinsche Theorie verlangen, während bei höheren Temperaturen die Atomwärme den der Dulong-Petitschen Regel entsprechenden Wert $3R = 5,95$ nahezu erreicht.

Monokliner Schwefel (prismatischer Schwefel S_β) kommt in der Natur nur überaus selten vor, da er bei gewöhnlicher Temperatur nicht stabil ist und bei Gegenwart von Kristallkeimen von S_α oder durch geringe Erschütterungen leicht in S_α übergeht. Trotzdem sollen Kristalle von S_β mehrfach, z. B. auf Java, vorgefunden worden sein (Hintze). Der monokline Schwefel wurde zuerst von Mitscherlich 1823 als Modifikation des Schwefels entdeckt. Von ihm [73a]), ferner von Muthmann und Bruhns [73]), rühren genaue kristallographische Messungen her. Es ist das Achsenverhältnis: $a:b:c = 0,99575:1:0,99983$; der Neigungswinkel $\beta = 84^0\,14'$. S_β zeigt schwache Doppelbrechung. Er entsteht häufig (oft neben S_α), vielleicht immer primär beim Verdampfen von gesättigten Lösungen, wahrscheinlich auch als Zwischenstufe bei der freiwilligen Umwandlung von gefälltem amorphen Schwefel in S_α [71]) Auch bei der Sublimation von Schwefel wurden mikroskopisch von Bütschli [75]) monokline Schwefelkristalle beobachtet. Es ist aber schwierig, große Kristalle zu erhalten. Man stellt den monoklinen Schwefel am besten aus dem Schmelzfluß dar, indem man geschmolzenen Schwefel äußerlich erstarren läßt, dann rasch die Kruste durchbohrt oder durchstößt und nun den Schwefel unter Vermeidung jeder Erschütterung völlig erstarren läßt.

Die reinen Kristalle sind vollkommen durchsichtig und schwächer gelb gefärbt (mit grüner Tönung) [67]) als rhombischer Schwefel. Sie sollen etwas härter sein als S_α.

Monokliner Schwefel ist wesentlich spezifisch leichter als rhombischer. Die Dichte ist wiederholt bestimmt worden, ohne daß aber sehr genaue Zahlen vorliegen. Nach Marchand und Scherer [51]) soll die Dichte bei mittlerer (Zimmertemperatur) etwa 1,98 bis 1,99 sein, nach Deville 1,958. Nach Toepler [76]) ist die Dichte bei $25,5^0$ 1,957, bei 31^0 1,954, bei 41 bis 45^0 1,950. Im Mittel können wir für Zimmertemperatur 1,96 mit einem möglichen Fehler von einer Einheit der letzten Dezimalstelle annehmen.

Der Ausdehnungskoeffizient beträgt nach Toepler bei 15^0 0,00017, bei 100^0 0,00035.

Die spezifische Wärme von monoklinem Schwefel ist von Regnault und von Thoulet und Lagarde bestimmt worden. Regnault hat zuerst [77]) für frisch geschmolzenen Schwefel zwischen 15^0 und 97^0 die mittlere spezifische Wärme 0,2026, in einer späteren genaueren Untersuchung [63]) den Wert von 0,1844 für ein Präparat, das wahrscheinlich ziemlich reiner monokliner Schwefel war, erhalten; Thoulet und Lagarde [78]) im gleichen Intervall für „frisch geschmolzenen Schwefel" 0,2025. Diese Werte sind unbrauchbar, weil der Zustand des Schwefels nicht genügend definiert war, und zwar weil der aus dem Schmelzfluß erzeugte Schwefel je nach der Höhe und Dauer des Erhitzens mehr oder weniger amorphen Schwefel S_μ enthalten kann (vgl. S. 169); auch wurde von diesen Autoren nicht genügend darauf geachtet, daß die Ge-

schwindigkeit der Umwandlung von monoklinem in rhombischen Schwefel bei 97⁰ schon so groß ist, daß man sehr rasch arbeiten muß, um nicht auch die Umwandlungswärme im Kalorimeter mit zu messen. Beide Fehlerquellen sind bei neueren Versuchen, die nachstehend zusammengestellt sind, sorgfältig vermieden worden:

Beobachter	Temperaturintervall	mittlere spez. Wärme
Wigand[67]	0^0 bis $32{,}81^0$	0,1774
Wigand[67]	0^0 bis $51{,}68^0$	0,1809
Koref und Nernst[68] .	$+1{,}9^0$ bis $+43.4^0$	0,1794
Dieselben[68]	0^0 bis $-76{,}2^0$	0,1612
Dieselben[68]	$-80{,}1^0$ bis -189^0	0,1187

Aus den Messungen Wigands ergeben sich die folgenden wahren spezifischen Wärmen:

bei $42{,}25^0$ 0,1870 Atomwärme 5,99
bei $16{,}41^0$ 0,1774 „ 5,68

Direkt konnte Nernst[68] die wahre spezifische Wärme messen, und zwar

bei -75^0 0,1529 Atomwärme 4,90
bei -180^0 0,0925 „ 2,97
bei -190^0 0,0845 „ 2,74

Auch hier strebt also die wahre spezifische Wärme gegen den absoluten Nullpunkt dem Werte null zu, während bei höheren Temperaturen die Regel von Dulong und Petit erfüllt ist.

Rhombischer und monokliner Schwefel als allotrope Modifikationen. Der rhombische und der monokline Schwefel stehen zueinander im Verhältnis der Enantiotropie, d. h. es gibt für bestimmten Druck eine bestimmte Umwandlungstemperatur, unterhalb der nur rhombischer Schwefel, und über der nur monokliner Schwefel beständig ist. Der Vorgang der Umwandlung ist reversibel: wenn man rhombischen Schwefel langsam über die Umwandlungstemperatur hinaus erhitzt, so geht er in monoklinen über, und umgekehrt geht bei langsamem Abkühlen, wenn man durch Erschütterung oder durch Berührung mit Keimen von S_α für Erreichung des Gleichgewichts sorgt, die monokline Form wieder in die rhombische über. Dabei ist es charakteristisch für den Schwefel, mit welcher Leichtigkeit Unterkühlungs- und Überhitzungserscheinungen auftreten, sodaß z. B. monokliner Schwefel, wenn man ihn erschütterungsfrei und frei von Kristallkeimen von S_α hält, 100 Grade bis unter 0^0 unterkühlt und so jahrelang aufbewahrt werden kann, ohne daß die Umwandlung in die bei dieser Temperatur einzig stabile rhombische Form eintritt. Der Tatsache, daß in diesem Fall die metastabilen Gebiete durchwegs zugänglich sind, ist es zu verdanken, daß diese Allotropie die am besten und gründlichsten untersuchte ist. Freilich wirkt störend und verwickelnd die Tatsache, daß auch in dem geschmolzenen Schwefel verschiedene Formen auftreten (vgl. S. 162), doch wollen wir davon vorderhand absehen und den Fall so betrachten, als ob die flüssige Phase bloß aus einer Komponente: geschmolzenem Schwefel besteht.

Fig. 3. beleuchtet dann die Verhältnisse zwischen rhombischem und monoklinem Schwefel. Zu beachten ist, daß das Diagramm in der Hälfte durchschnitten zu denken ist, und daß für die Druckordinaten in der oberen

Hälfte ein ganz anderer Maßstab gilt. Die Kurven BF, CF, DF verlaufen in Wirklichkeit äußerst steil, nahezu parallel der Ordinatenachse.

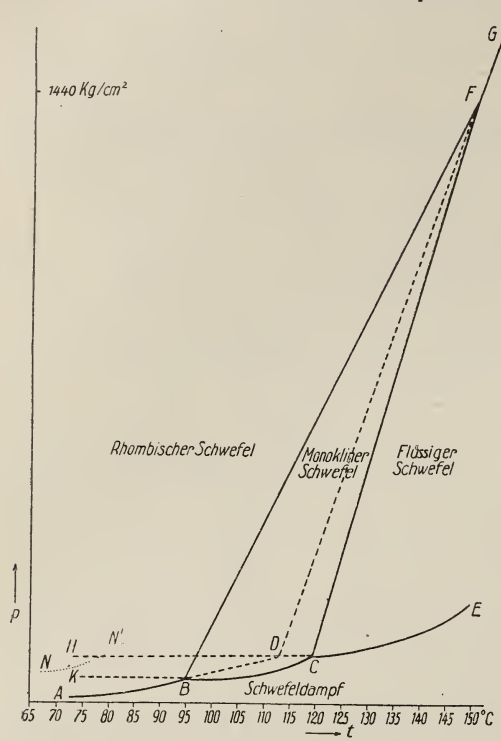


Fig. 3.
Temperatur-Druckdiagramm der Modifikationen des Schwefels.

Die stabilen Kurven sind ausgezogen, die instabilen gestrichelt. Es bedeuten:

ABD die Dampfdruckkurve von rhomb. Schwefel „System $S\alpha$—Dampf",

KBC die Dampfdruckkurve von monokl. Schwefel „System $S\beta$—Dampf",

HDCE die Dampfdruckkurve von flüssigem (geschmolzenem) Schwefel, und zwar im Teil HDC für unterkühlten flüssigen Schwefel „System geschm. S—Dampf",

ferner die Tripelpunkte:

stabil B Umwandlungspunkt von rhomb. S in monoklinen S unter seinem Dampfdruck „System $S\alpha$—$S\beta$—Dampf"

stabil C Schmelzpunkt von reinem monoklinem S unter seinem Dampfdruck „System $S\beta$—fl.S—Dampf"

metastabil D Schmelzpunkt von rhomb. S unter seinem Dampfdruck „System $S\alpha$—fl.S—Dampf"

stabil F Umwandlungspunkt von rhomb. in monokl. S unter dem Druck von 1440 kg/cm² „System $S\alpha$—$S\beta$- —fl.Schwefel".

Es geben ferner die Kurven:

BF die Abhängigkeit des Umwandlungspunktes vom Druck $S\alpha-S\beta$
DFG die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von rhomb. Schwefel vom Druck $S\alpha$—fl. S
CF die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von monokl. Schwefel vom Druck System: $S\beta$—fl. S

Diese Kurven begrenzen die folgenden Gebiete:

I. Stabile Gebiete:
links von ABFG für rhombischen Schwefel
BCF „ monoklinen Schwefel
rechts von ECFG „ flüssigen Schwefel
unterhalb ABCE „ Schwefeldampf

II. Metastabile Gebiete:
BDF für rhombischen Schwefel
FDC „ geschmolzenen (unterkühlten) Schwefel; daran grenzt das labile Gebiet für denselben: HDF
BCD für übersättigten Schwefeldampf (ferner unterhalb BK und HD labiler Dampf).

Betrachten wir zuerst die **stabilen Zustände:**

Die Dampfdruckkurve ABCE muß zwei Knickpunkte zeigen, einen beim Umwandlungspunkt B von rhombischem in monoklinen Schwefel und den anderen beim Schmelzpunkt C des monoklinen Schwefels. Diese Dampfdruckkurve ist zwar gemessen worden (vgl. S. 185f.), aber nicht hinlänglich genau, um daraus die Lage dieser beiden Punkte ableiten zu können.

Erhitzt man rhombischen Schwefel sehr langsam, so wird er, wenn das Erhitzen bloß unter dem Dampfdruck, also im sonst luftleeren Raum vorgenommen wird, bei B, wenn aber das Erhitzen im offenen Gefäß vorgenommen wird, bei einem Punkt B' der Kurve FB, der dem herrschenden Luftdruck entspricht, sich in monoklinen Schwefel umwandeln, der von da ab bis zu seinem Schmelzpunkt stabil ist. Der Dampfdruck bei dem Punkte B dürfte (interpoliert) etwa 0,007 mm Hg betragen. Den Umwandlungspunkt B unter diesem Dampfdruck kennt man nicht genau, wohl aber den unter Atmosphärendruck. Dieser ließe sich direkt etwa so bestimmen, daß man die Temperatur ermittelt, bei der die Berührungsfläche beider gleichzeitig anwesender Modifikationen sich nicht verschiebt; das ist aber schwierig, weil die Umwandlung hier nur sehr träge vor sich geht. Dagegen konnte Reicher[79]) B' unter Benützung des Umstandes, das S_β weniger dicht ist, daß also die Umwandlung von S_α in S_β unter Volumzunahme vor sich geht, mit Hilfe eines von van't Hoff angegebenen Dilatometers bestimmen. Er fand für die Temperatur, bei der bei Gegenwart beider Modifikationen auch nach sehr langer Zeit weder Volumzunahme noch Volumabnahme zu beobachten ist, also für die Umwandlungstemperatur unter Atmosphärendruck 95 6°, ferner bei 4 Atmosphären auf gleiche Weise 95,5°, bei 15,8 Atmosphären 96,2°, d. h. die Umwandlungstemperatur steigt für 1 Atmosphäre um etwa 0,05° (vgl. auch die bis zu sehr hohen Drucken ausgedehnten Messungen von Tammann[80]) Später hat Kruyt[80a]) diesen Punkt bei Atmosphärendruck an künstlichen und natürlichen Kristallen in Übereinstimmung mit den erwähnten Werten zu 95,3° bis 95,5° gefunden. Für den Punkt B können wir demnach die Koordinaten p = etwa 0,007 mm, t = etwa 95,55° annehmen.

Frühere Autoren hatten angenommen, daß die Umwandlung bei „etwa 100°" vor sich gehe. Mallard[81]) hat sogar den Wert von 110° angegeben. Gernez[82]) bestimmte ungefähr gleichzeitig mit Reicher auf direktem Weg die Umwandlungstemperatur für rhombischen Schwefel, der ganz frei war von S_μ, zu etwa 97,2° bis 97,6°, also wesentlich höher als Reicher[79]), Buetschli[75]) findet 93,5° bis 96°. Tammann[80]) extrapoliert aus seiner Druckkurve für Atmosphärendruck 94,6° und in einer späteren Arbeit 95,45°[83]); Reichers Bestimmung läßt Einwände zu, und eine neue Präzisionsmessung von B' wäre in Anbetracht der Wichtigkeit dieses Punktes für thermodynamische Berechnungen erwünscht.

Erhitzen wir nunmehr höher, so bleibt monokliner Schwefel stabil bis zum Punkte C, dem Schmelzpunkt von reinem monoklinen Schwefel unter seinem eigenen Dampfdruck. Dieser Punkt ist wieder nicht bekannt, wohl aber der Punkt C', der auf der Kurve CF liegt, nämlich der Schmelzpunkt von monoklinem Schwefel unter Atmosphärendruck. Da die Kurve CF in Wirklichkeit sehr steil verläuft, so fällt für alle praktischen Zwecke C' mit C zusammen. Der Schmelzpunkt von reinem monoklinen Schwefel wurde in früherer Zeit wiederholt bestimmt, doch sind die älteren Bestimmungen deshalb wertlos, weil nicht darauf geachtet wurde, daß vorher über 120° erhitzter Schwefel amorphen unlöslichen S_μ gelöst enthält, was den Schmelzpunkt herabdrückt.

Der erste, der diesen Umstand, wenn auch nicht vollkommen klar, erkannte, war Brodie[84]), der für den Schmelzpunkt von reinem monoklinen Schwefel unter Atmosphärendruck 120° fand. Später fand Gernez[85]) einen viel zu niedrigen Wert 117,4°, Muthmann[73]) genauer 119,4 bis 119,8°, Schaum[86]) 118,75°.

Aus Präzisionsbestimmungen dieses Tripelpunktes finden Smith und Holmes[87]) durch eine kleine Extrapolation 119,25°, Wigand[88]), [89]), an ganz

reinem monoklinen Schwefel unter allen Vorsichtsmaßregeln mit Widerstandsthermometer gemessen und an die Skala der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt angeschlossen 118,95⁰.

Von C an beginnt das stabile Gebiet des flüssigen Schwefels S_λ.

Was nun die Abhängigkeit von B und C vom Druck anbelangt, so geht zunächst für den Umwandlungspunkt schon aus der Volumenzunahme bei der Umwandlung hervor, daß die Umwandlungstemperatur mit höherem Druck steigt, daß also die Kurve BF nach rechts zu ansteigt. Das wurde schon durch Reichers Versuche bestätigt. Ebenso ist das Schmelzen des monoklinen Schwefels von Volumenzunahme begleitet, demnach ist also auch die Kurve CF nach rechts geneigt. Im allgemeinen ist es theoretisch nicht erforderlich, daß die beiden Kurven BF und CF konvergieren, aber aus den wenigen Zahlen von Reicher hat Roozeboom[90]) gefolgert, daß dies im vorliegenden Falle zutrifft, daß also ein weiterer Tripelpunkt F existieren muß. Damit ist zugleich die merkwürdige Erscheinung gegeben, daß von allen hier betrachteten Formen nur der monokline Schwefel ein vollständig abgegrenztes Beständigkeitsgebiet hat, so daß also oberhalb F nur mehr rhombischer Schwefel und seine Schmelze existieren.

Roozeboom konnte sogar aus der anfänglichen Neigung der beiden Kurven BF und CF eine Schätzung der Lage von F vornehmen, er extrapolierte für diesen Tripelpunkt: $t = 135^0$, $p = 412$ kg/cm.² Diese Schätzung war natürlich nur eine ganz ungefähre. Seither ist es den vorzüglichen Untersuchungen Tammanns[91,92,83]) gelungen, die Kurven BF und CF bis zu sehr hohen Drucken und damit die Lage des Tripelpunktes F genau festzulegen. Er fand für die Umwandlungskurve BF von rhombischem in monoklinen Schwefel („Kondensiertes" System $S_\alpha \leftrightarrows S_\beta$ ohne Gasphase) in zwei Versuchsreihen die folgenden Werte:

	t = 100,11⁰	110,11⁰	120,01⁰	130,00⁰	140,1⁰	150,09⁰ C.
I. Reihe	p = 123	391	638	868	1108	1350 kg/cm²
II. Reihe	p = —	—	—	872	—	1354 „

Demnach ist diese Kurve durch die Koordinaten:

$$p = 26{,}87\,(t - 95{,}4) - 0{,}042\,(t - 95{,}4)^2 \text{ und}$$
$$t = 95{,}4 + 0{,}03725\,p + 0{,}00060213\,p^2$$

wiederzugeben.

Für die Schmelzkurve CF von monoklinem Schwefel fand Tammann:

	t = 120,00⁰	125,14⁰	129,92⁰	135,05⁰	141,1⁰ (140,05)	145,10⁰	151,1⁰	156,1⁰ C.
I.	p = 199	370	534	—	914	—	1319	1551 kg/cm.²
II.	p = 215	—	522	717	940	1110	—	— „

Diese Schmelzkurve ist allerdings nicht so genau wie BF festgelegt, weil hier der Umstand sehr störend wirkt, daß, je langsamer die Bestimmung vorgenommen wird, um so mehr S_μ sich bildet, das den Schmelzpunkt herabdrückt, für den Schmelzdruck also zu hohe Werte ergibt*). Immerhin läßt sich ziemlich genau für den Schnittpunkt der beiden Kurven, d. i. den Tripelpunkt F, zwischen rhombischem, monoklinem und flüssigem Schwefel

*) Die von Hopkins (Reports of British Ass. 3,57 (1884) schon früher für die Schmelzkurve gegebenen Werte sind sicher unrichtig (zu niedrige Drucke), daher hier nicht weiter berücksichtigt.

die Temperatur 153,5° und der Druck von 1440 kg/cm² (Roozeboom: 151° und 1320 kg/cm² [92a])) ableiten.

Gehen wir nun zur Besprechung der **metastabilen Zustände** über:

Erhitzt man rhombischen Schwefel rasch und unter Vermeidung der Gegenwart von S_β-Keimen, so gelingt es, ihn über die Umwandlungstemperatur B hinaus bis zu seinem Schmelzpunkt zu überhitzen. Der Schmelzpunkt D liegt natürlich ganz im metastabilen Gebiet. Bei annähernd genauer Kenntnis der stabilen Dampfdruckkurve ABCE könnte man die Lage von D als Schnittpunkt der Tensionskurven von rhombischem und flüssigem Schwefel leicht berechnen, aber dazu genügen die vorhandenen Werte nicht.

Die älteren Bestimmungen des Schmelzpunkts von rhombischem Schwefel von Person[93]) (115°), Kopp (115°), Brodie[84]) (114,5°), sowie die gelegentlich von Muthmann[73]) und von Helff[314]) gefundenen Werte 113,5° und 115° sind zu hoch und daher zu verwerfen. Bei der experimentellen Bestimmung des Schmelzpunktes D (eigentlich von D′ unter Atmosphärendruck) muß man dafür sorgen, daß das Präparat nicht vorher zu hoch erhitzt wurde und auch beim Schmelzpunkt nicht zu lange erhitzt wird, weil es sonst S_μ enthält, was den Schmelzpunkt herabdrücken würde. Kruyt[94]) fand unter allen Vorsichtsmaßregeln und unter geeigneter Korrektur für einen anscheinend unvermeidlichen geringen Gehalt an S_μ, für den Schmelzpunkt von reinem rhombischen Schwefel 112,8° (siehe auch [162]). Die Korrektur ist vielleicht zu klein ausgefallen, und wir wollen vorläufig den Wert von 113° für D′ annehmen.

Die Schmelzdruckkurve DFG des rhombischen Schwefels liegt von F an im stabilen Gebiete; den Verlauf dieses Teils der Kurve (und einzelner Punkte im metastabilen Gebiet, die sich jedoch nur schwer realisieren ließen), hat Tammann bis zu Drucken über 3000 kg/cm² gemessen. Er findet für die Schmelzkurve von rhombischem Schwefel:

	t = 150,00°	158,1°	160,02°	163,1°	170,1° 170,0°	180,1°	190,1° C.
I. Reihe p =	—	1588	—	1838	2149	2650	3143 kg/cm²
II. Reihe	1580	—	1790	—	2328	—	— „

Die (ein wenig große) Extrapolation dieser Kurve auf 1 Atm. hinunter würde für den Schmelzpunkt von rhombischem Schwefel D′ 114,4° [91]) liefern. Die Kurve DFG ließe sich aus BF und CF thermodynamisch berechnen, wenn die thermischen Werte genau genug bekannt wären, was aber nicht der Fall ist (vgl.[95]).

Thermodynamik der Allotropie S_α-S_β. Bei der Umwandlung von rhombischem in monoklinen Schwefel wird Wärme absorbiert. Diese Wärmemenge, die Umwandlungswärme, wurde von folgenden Forschern experimentell bestimmt:

J. Thomsen	20	cal. für 1 g Schwefel bei mittl. Temp.
Favre und Silbermann	72	„ „ „ „ „ „ „
Mitscherlich	2,27	„ „ „ „ „ „ „
Brönsted[96])	2,40	„ „ „ „ bei 0°.

Die Werte von Thomsen und von Favre und Silbermann sind als Differenz der Verbrennungswärmen beider Modifikationen bestimmt, daher als Unterschied großer Zahlen sehr ungenau und verdienen kein Vertrauen. Mitscherlich hat seinen

Wert unter der Annahme berechnet, daß die spezifische Wärme c von rhombischem Schwefel bei Zimmertemperatur 0,188 sei, mit den neueren Werten für c korrigiert, würde sich seine Zahl auf etwa 2,08 cal. reduzieren. Dagegen ist Brönsteds[96]) Wert als das Ergebnis von Präzisionsbestimmungen mittels des Eiskalorimeters als sicher anzunehmen.

Die Umwandlungswärme r_0 in der Nähe der Umwandlungstemperatur T_0 läßt sich aus der Kurve BF und aus der Volumänderung beim Übergang von rhombischem in monoklinen Schwefel berechnen. Reicher hat diese Volumzunahme $\triangle v$ bei T^0 zu ungefähr 0,0126 ccm/g bestimmt, aber dieser Wert ist sicher zu niedrig. Tammann[83]) hat dagegen mit großer Genauigkeit $\triangle v$ in weitem Intervall (zwischen 130 und 1150 kg Druck) gemessen und es unabhängig von Druck und Temperatur zu 0,01395 ccm für 1 g gefunden. Daraus geht hervor, daß die Umwandlungskurve BF nicht wie alle Schmelzkurven zur p-Achse gekrümmt ist, sondern annähernd als gerade Linie verläuft.

Aus $\triangle v$ und aus der Änderung der Umwandlungstemperatur T mit dem Druck läßt sich nun die Umwandlungswärme nach dem zweiten Hauptsatz (analog wie für den Schmelzpunkt) berechnen nach:

$$r = 0{,}02419\, T \triangle v \cdot dp/dT,$$

wo T in absoluter Zählung einzusetzen ist. Nach Reicher[79]) sollte $dp/dT = 20$ Atm./Grad sein, und daraus und aus seinem Wert für $\triangle v$ würde sich für $r_0 = 2{,}24$ cal ergeben, was sicher viel zu niedrig ist.

In der Tat ergeben Tammanns Messungen von $\triangle v = 0{,}01395$ cm³/g und $dp/dT = 26$ Atm./Grad nach der gleichen Formel einen viel wahrscheinlicheren Wert für die Umwandlungswärme bei 95,4⁰, nämlich:

$$r_0 = 3{,}13 \text{ cal.}$$

Andererseits gelangen wir zu einem Annäherungswert für r_0 bei 95,4⁰ aus der bei 0⁰ gemessenen Umwandlungswärme r (Brönsted), wenn wir den Temperaturkoeffizienten nach dem ersten Hauptsatz aus

$$dr/dT = c_2 - c_1,$$

der Differenz der spezifischen Wärmen beider Modifikationen, berechnen. Die mittlere spezifische Wärme in diesem Intervall für rhombischen Schwefel ist 0,175, für monoklinen Schwefel (extrapoliert) etwa 0,148, somit $c_1 - c_2 = 0{,}009$ und für die Umwandlungswärme bei 95,4⁰ wird

$$r_0 = 3{,}25 \text{ cal.},$$

in annähernder Übereinstimmung mit dem obigen Wert extrapoliert.

Die maximale Arbeit A für die Umwandlung oder die Umwandlungsaffinität wird natürlich bei der Umwandlungstemperatur T_0 $A_0 = 0$. Für alle anderen Temperaturen wird, wenn man in erster Annäherung die Differenz der Wärmekapazitäten als konstant annimmt,

$$dA|dT = (c_2 - c_1) \ln T + k.$$

Die Intregrationskonstante k läßt sich auf Grund der beiden Wärmehauptsätze nur dann auswerten, wenn die Umwandlungstemperatur T_0 bekannt ist, und zwar wird dann einfach nach Brönsted

$$A = r_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \ln T/T_0 - (T - T_0) \right].$$

Die mit Hilfe dieser Gleichung berechneten Werte finden sich in der dritten Spalte der unten folgenden Tabelle.

Oberhalb des Umwandlungspunktes wird die Affinität negativ und hier (für positive Umwandlungsdrucke) läßt sie sich unter der Annahme, daß beide Modifikationen die gleiche Kompressibilität haben, und daß die Kompressionsarbeit zu vernachlässigen ist, einfach $A_T = p_T \triangle v$ berechnen[96]). Legt man den Tammannschen Wert für $\triangle v$ zugrunde, so berechnen sich dann die in der fünften Spalte angegebenen Zahlen für die maximale Arbeit A. Wie die Tabelle zeigt, treffen die Voraussetzungen nicht vollkommen zu, denn die nach beiden Methoden berechneten Werte von A stimmen nur in der Nähe von T_0 genügend überein.

Brönsted[96]) hat die Affinität der Umwandlung direkt gemessen, und zwar durch Bestimmung der Löslichkeitsverhältnisse von rhombischem und monoklinem Schwefel. Bei bestimmter Temperatur muß das Verhältnis der Löslichkeit beider Modifikationen für alle Lösungsmittel konstant sein (solange das Molekulargewicht des Schwefels in den Lösungen das gleiche ist, und das trifft zu). Unterhalb T_0 wird natürlich der monokline Schwefel als instabilere Form die größere Löslichkeit haben, d. h. es muß unterhalb $95{,}4^0$ das Löslichkeitsverhältnis $l_{mon.} : l_{rhomb.} = a > 1$ sein, Brönsted fand

bei 0^0	in Äthyläther	$a = 1{,}41$
	in Äthylbromid	1,40
	in Äthylformiat	1,4
bei $15{,}5^0$	in Chloroform	1,33
bei $18{,}6^0$	in Benzol	1,32
bei $25{,}3^0$	in Benzol	1,27
	in Äther	1,28
	in Äthylbromid	1,28
bei 40^0	in Chloroform	1,2

Aus diesen Löslichkeitsverhältnissen berechnet sich nach den Gasgesetzen $A = RT \ln a$. Die so experimentell bestimmten Werte der Umwandlungsaffinität für 1 g Schwefel sind in der vierten Spalte angegeben:

t	T	A nach Brönsted ber.	A nach B. beobachtet	A nach Tammann ber.	A von Nernst ber.
0^0	273^0	+ 0,7108	+ 0,718	—	0,71
$15{,}5^0$	$328{,}5^0$	+ 0,601	+ 0,639	—	0,61
$18{,}6^0$	$291{,}6^0$	+ 0,588	+ 0,629	—	0,59
$25{,}3^0$	$298\,3^0$	+ 0,533	+ 0,569	—	0,55
40^0	313^0	+ 0,438	+ 0,435	—	
60^0	333^0	+ 0,287	—		
80^0	353^0	+ 0,128	—		
$95{,}4^0$	$368{,}4^0$	0,000	0,000		
100^0	373^0	— 0,039	—	— 0,040	
120^0	393^0	— 0,214	—	— 0,208	
140^0	413^0	— 0,396	—	— 0,365	

Viel einfacher lassen sich die thermodynamischen Verhältnisse der Umwandlung $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ mit Hilfe des Nernstschen Wärmetheorems übersehen[97]). Man kann danach aus rein thermischen Werten, und zwar aus der Umwand-

lungswärme und deren Temperaturkoeffizienten (d. i. der Differenz der spezifischen Wärmen $c_2 - c_1$) die Umwandlungstemperatur und die maximale Arbeit berechnen. Ist A die Affinität, U die Wärmetönung der Umwandlung, so ist nach Nernst[98]) einfach, unter Vernachlässigung der höheren Glieder von T:

$$U = U_0 + \beta T^2 \text{ und } A = U_0 - \beta T^2,$$

wo U_0 die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt für den Übergang von monoklinem in rhombischen Schwefel bedeutet. Nach dem ersten Wärmesatz ist nun $2\beta T = dU/dT = c_2 - c_1$. Daß zunächst diese Gleichung in unserem Falle tatsächlich zutrifft und die Differenz der spezifischen Wärmen in sehr großem Temperaturbereich nahe genug proportional der absoluten Temperatur verläuft, zeigt folgende Tabelle[98]), in der $2\beta = 2{,}30 \cdot 10^{-5}$ gesetzt ist.

t	T	Beobachter	$c_2 - c_1$ beobachtet	$2{,}30 \cdot 10^{-5}$ T berech.
-190^0	83^0	Nernst	0,0011	0,0019
-180^0	93^0	Nernst	0,0010	0,0021
-135^0	138^0	Koref	0,0054	0,0032
-75^0	198^0	Nernst	0,0056	0,0046
-38^0	235^0	Koref	0,0075	0,0054
$+17^0$	290^0	Wigand	0,0054	0,0067
$+20^0$	293^0	Koref	0,0089	0,0067
$+26^0$	299^0	Wigand	0,0082	0,0069
$+56^0$	329^0	Regnault	0,0080	0,0076

Da also der Wert $\beta = 1{,}15 \cdot 10^{-5}$ hinreichend genau ist, können wir aus der Umwandlungswärme $U = 2{,}40$ für 273^0 (absolut) die Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt U_0 zu 1,55 berechnen*) und erhalten als Endgleichungen:

$$U = 1{,}55 + 1{,}15 \cdot 10^{-5}\, T^2;$$
$$A = 1{,}55 - 1{,}15 \cdot 10^{-5}\, T^2.$$

Daß diese Gleichung für U im Gegensatz zu der oben verwendeten Annäherungsformel den Verlauf der Umwandlungswärme richtig wiedergibt, geht daraus hervor, daß die Berechnung für $95{,}4^0$ $r = 3{,}11$ g cal liefert in vorzüglicher Übereinstimmung mit Tammanns Ergebnis. Daß andererseits die maximale Arbeit A, nach dieser Formel berechnet, recht gut übereinstimmt mit den experimentell ermittelten Werten, zeigt die sechste Spalte der Tabelle auf Seite 153.

Für die Umwandlungstemperatur T_0 ist $A = 0$, und darnach berechnet sich für die Lage des Umwandlungspunktes $T = 367{,}2^0$ (experimentell beobachtet $368{,}6^0$)**).

Thermodynamik der beiden Schmelzkurven. Die Volumenzunahme beim Schmelzen von monoklinem Schwefel (entlang der Kurve CF) hat Tammann gemessen. Entsprechend der leichten Krümmung der Schmelzkurven zur Temperatur-Achse ist sie nicht konstant; vielmehr ist

für 120^0, Druck 230 kg/cm² $\triangle v' = 0{,}0410$ cm³/g
für 130^0, Druck 550 kg/cm² $\triangle v' = 0{,}0400$ cm³/g.

Toepler[76]) fand für $\triangle v'$ bei 115^0 nur 0,029 cm³/g, was sicher zu niedrig ist. Aus der Volumenzunahme beim Schmelzen und aus der Abhängigkeit CF

*) Nernst rechnet mit dem wenig verschiedenen Wert $U_0 = 1{,}57$.

**) Ähnlich läßt sich natürlich auch die Volumveränderung $\triangle v$ bei der Umwandlung mit Hilfe des Nernstschen Theorems berechnen, vgl. J. Meyer[99]).

des Schmelzpunktes vom Druck läßt sich die latente Schmelzwärme des monoklinen Schwefels berechnen. Es gilt hier wieder die Formel $dT/dp = \triangle v' T/Q'$. Setzen wir nach Seite 148 aus der Kurve CF $dT/dp = 34$ Atm./Grad und $\triangle v' =$ im Mittel 0,035 cm^3/g, so erhalten wir für die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels beim Schmelzpunkt 119^0 $Q' = 11{,}3$ cal/g. Experimentell fand Heinrichs direkt durch Erstarren 9,855 cal, doch ist diese Bestimmung nicht einwandfrei. In einer Präzisionsmessung auf elektrisch-kalorimetrischem Wege beim Schmelzen fand Wigand[100],[101] $Q' = 10{,}4 \pm 0{,}3$ cal, während Jitaka[99a] 13,2 cal, Stratton und Partington[99b] dagegen nur 8,85 cal ermittelten.

Nehmen wir an, daß in den kurzen Stücken der Dampfdruckkurven BD, BC, DC die Verdampfungswärmen jeweils konstant bleiben, und ist λ'' die Verdampfungswärme von rhombischem, λ' die Verdampfungswärme von monoklinem, λ''' die Verdampfungswärme von flüssigem Schwefel, so ist die Schmelzwärme des monoklinen Schwefels $Q' = -10{,}4 = \lambda' - \lambda'''$. Andererseits ist die Umwandlungswärme von monoklinem in rhombischen Schwefel $r = \lambda'' - \lambda' = 3{,}13$ cal. (Siehe S. 152.) Wir erhalten daher für die Schmelzwärme von rhombischem Schwefel $Q'' = \lambda'' - \lambda''' = r + Q' = 13{,}53$ cal/g. Experimentell fand Person[93]) für die Schmelzwärme von rhombischem Schwefel 9,368 cal, doch ist dieser Wert sicher ungenauer (vgl. [100]) als der hier berechnete.

Auch hier wäre wieder die thermodynamische Berechnung auf Grund des zweiten Hauptsatzes wie oben aus der Volumvergrößerung beim Schmelzen von rhombischem Schwefel $\triangle v''$ und der Änderung des Schmelzpunktes mit der Temperatur dT/dp möglich. Aber die einzige vorhandene Bestimmung von $\triangle v''$ durch Kopp[48]) ist wenig zuverlässig. Würden wir nach derselben $\triangle v'' = 0{,}0273$ cm^3/g und $dp/dT = 30$ Atm/Grad nach Tammann[91]) (dieser Wert muß, wie das Diagramm zeigt, zwischen denen der Kurven BF und CF liegen) einsetzen, so erhielten wir nach obiger Formel einen zu geringen Wert für Q'', nämlich etwa 8 cal.

Mit Hilfe von Q'' können wir auch — was aus den Dampfdruckkurven wegen deren Ungenauigkeit nicht möglich ist — indirekt die Lage des Punktes D, des Schmelzpunktes von rhombischem Schwefel, berechnen. Wenden wir nämlich für jede der drei Dampfdruckkurven die integrierte Clausiussche Gleichung an, indem wir wieder die Verdampfungswärmen in diesem kleinen Intervall als konstant annehmen, so erhalten wir für die Kurve BD

$$\ln p_B = -\frac{\lambda''}{RT_B} + \text{konst.} \qquad \text{und}$$

$$\ln p_D = -\frac{\lambda''}{RT_D} + \text{konst.},$$

somit daraus

$$\ln p_B/p_D = \frac{\lambda''}{R}\left(\frac{1}{T_D} - \frac{1}{T_B}\right)$$

und ebenso für die Kurve CD

$$\ln\frac{p_D}{p_C} = \frac{\lambda'''}{R}\left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_D}\right)$$

und

$$\ln\frac{p_C}{p_B} = \frac{\lambda'}{R}\left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_C}\right)$$

Da $\ln p_B/p_C = \ln p_B/p_D + \ln p_D/p_C$, so erhält man durch Einsetzen

$$\frac{\lambda'' - \lambda'''}{T_D} = \frac{\lambda' - \lambda'''}{T_C} + \frac{\lambda'' - \lambda'}{T_B}$$

oder

$$\frac{Q''}{T_D} = \frac{Q'}{T_C} + \frac{r_0}{T_B} .$$

Mit den bekannten Werten $Q' = 10{,}4$ cal, $Q'' = 13{,}53$, $r_0 = 3{,}13$ cal, $T_B = 273 + 95{,}4^0$ (Umwandlungspunkt B) und $T_C = 273 + 119^0$ (Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels) erhalten wir $T_D = 387^0$ oder $t_D = 114^0$ C. für den Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels, was mit der beobachteten Temperatur 113^0 (S. 151) annähernd übereinstimmt*).

Die Geschwindigkeit der Umwandlung $S_\alpha \leftrightarrows S_\beta$. Wir haben bereits erwähnt, daß die Modifikationen des Schwefels recht leicht unterkühlt und überhitzt werden können. Vermeidet man Erschütterungen und sorgt dafür, daß keine Keime von rhombischem Schwefel zugegen sind, so kann man monoklinen Schwefel im metastabilen Gebiet, z. B. bei Zimmertemperatur, viele Jahre lang aufbewahren, ohne daß die Umwandlung merklich wäre[102]),[111]). Ebenso kann man bei vorsichtigem Erhitzen den rhombischen Schwefel in den metastabilen Zustand bringen und z. B. bei etwa 100^0 sehr lange erhalten, ohne Umwandlung zu beobachten. Sobald aber ein Kriställchen S_β hinzugefügt wird, wandelt er sich langsam vollständig in S_β um. Um die Umwandlungsgeschwindigkeit zu bestimmen, muß man definierte Verhältnisse schaffen, und zwar durch Berührung mit einer kleinen Menge der stabilen Modifikation. Zu beachten ist aber dabei noch der große Einfluß von fremden Stoffen auf die Umwandlungsgeschwindigkeit. War der Schwefel vorher auf höhere Temperatur erhitzt und geschmolzen worden, so enthält er mehr oder weniger amorphen unlöslichen Schwefel S_μ, der wie die meisten anderen fremden Stoffe die Umwandlungsgeschwindigkeit stark herabsetzt. So erklären sich die ausführlichen Beobachtungen von Gernez über die Verschiedenheit der Umwandlungsgeschwindigkeit von rhombischem und auch von monoklinem Schwefel, je nach der Vorgeschichte des Präparats, aus verschiedenem Gehalt an S_μ. Für genaue Messungen müßte man also solche Beimengungen ganz vermeiden oder dafür sorgen, daß bei allen Versuchen die gleiche Menge S_μ zugegen ist. Spuren von Lösungsmitteln des Schwefels, z. B. von Schwefelkohlenstoff oder besser einer Mischung von Terpentin und Schwefelkohlenstoff[179]) erhöhen die Umwandlungsgeschwindigkeit stark, wovon z. B. bei der Bestimmung der Umwandlungswärme bei gewöhnlicher Temperatur Gebrauch gemacht wurde[96]).

Die Umwandlungsgeschwindigkeit von rhombischem in monoklinen Schwefel ist natürlich beim Umwandlungspunkt T_0 null und steigt dann stark mit der Entfernung von T_0. Es ist z. B. nach Gernez[82]) die Umwandlungsgeschwindigkeit (durch das Fortschreiten der Berührungsfläche von S_α und S_β in Kapillarröhrchen gemessen

bei $100{,}9^0$	0,0015 cm/Min.		$108{,}9^0$	0,033 cm/Min.
$105{,}6^0$	0,0095 „		$110{,}0^0$	0,040 „
$106{,}5^0$	0,011 „		$111{,}2^0$	0,057 „

*) Diese Rechnung wurde zuerst von van't Hoff (Vorlesungen I. 21) ausgeführt, allerdings mit unrichtigen Zahlen. Roozeboom rechnet mit Persons Wert für Q'' und erhält viel schlechtere Übereinstimmung.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit von monoklinem in rhombischen Schwefel ist natürlich auch wieder beim Umwandlungspunkt null, nimmt mit sinkender Temperatur zunächst zu, geht aber dann durch ein Maximum, das nach Reicher bei etwa 35—40⁰, nach Gernez bei etwa 50⁰ liegt, und nimmt von da an immer rascher ab. So ist z. B. nach den Arbeiten von Reicher[79]) und von Ruys[103, 104]) die Umwandlungsgeschwindigkeit (in willkürlichen Einheiten):

bei + 95,6⁰	null
„ + 80—90⁰	0,5
„ + 40⁰	1
„ — 20⁰	0,0028
„ — 25⁰	0,0014.

Genauer sind die Messungen von Gernez[82]), der mit einem und demselben, ein wenig S_μ enthaltenden Präparat die Umwandlungsgeschwindigkeit in cm/Min. fand*):

bei + 97,6⁰	0	bei + 44⁰	0,0828
+ 94,6⁰	0,0017	+ 37,8⁰	0,0607
+ 91⁰	0,0073	+ 29,8⁰	0,0429
+ 88⁰	0,0198	+ 12,9⁰	0,0113
+ 71,4⁰	0,0550	0⁰	0,0085
+ 54,7⁰	0,0840	— 10⁰	0,003
Maximum!		bei — 23⁰	0,002

Das Maximum erklärt sich so, daß mit steigender Entfernung vom Umwandlungspunkt zwar die treibende Kraft der Umwandlung, die Affinität, immer größer (vgl. S. 152), aber auch die hemmende Wirkung der Temperaturerniedrigung gegen jede chemische Reaktion (der „chemische Widerstand" Nernsts) immer stärker wird und schließlich bei etwa 50⁰ überwiegt; von da ab wird dann mit sinkender Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit naturgemäß immer kleiner und schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr klein.

Daraus erklärt sich auch, daß selbst bei Anwesenheit von S_α monokliner Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur sich nur sehr langsam in rhombischen umwandelt. Statt durch Impfen mit S_α kann man die Umwandlung der metastabilen Phase auch durch Druck auslösen; Spring (vgl. auch [105]) hat durch starken Druck bei gewöhnlicher Temperatur monoklinen Schwefel in rhombischen übergeführt.

Die räumliche Umwandlungsgeschwindigkeit von $S_{rh} \rightarrow S_{mon}$ (100⁰) und $S_{mon} \rightarrow S_{rh}$ (etwa 20⁰) ist von Fraenkel und Goez[105a]) gemessen und mathematisch behandelt worden.

Die Geschwindigkeit der Erstarrung und Kristallisation von rhombischem und monoklinem Schwefel aus geschmolzenem Schwefel hat Gernez[106]) (später auch Malus[155]), Schenck[107]) und Findlay[108])) gemessen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit ist für monoklinen Schwefel unter gleichen Verhältnissen ungefähr 70mal größer als für rhombischen. Mit sinkender Temperatur, d. h. mit steigender Unterkühlung nehmen in beiden Fällen die Kristallisationsgeschwindigkeiten zu, und wahrscheinlich besteht auch hier ein Maximum, wie es in anderen Fällen beobachtet ist und sich theoretisch vor-

*) Die Umwandlungsdauer hier auf Umwandlungsgeschwindigkeit umgerechnet.

aussehen läßt[109]. Licht, namentlich ultraviolette Strahlen[110a]), Kathodenstrahlen und auch die ihnen analogen β-Strahlen des Radiums[110]) vergrößern die Kristallisationsgeschwindigkeit stark.

Besonders interessant ist der Einfluß des amorphen unlöslichen Schwefels S_μ auf die Erstarrungsgeschwindigkeit von S_α und von S_β, die er wie ein fremder Stoff in gleicher Weise stark herabsetzt. Diese Verzögerung gibt sogar ein annäherndes Maß für die Mengen von S_μ in dem betreffenden Schmelzfluß. Die eingehenden Untersuchungen von Gernez über die Erstarrungsgeschwindigkeit von verschieden hoch und verschieden lange erhitztem geschmolzenen Schwefel haben Duhem[111]) und unabhängig davon Ostwald[112]) auf die richtige Erklärung der merkwürdigen Eigenschaften des geschmolzenen Schwefels durch Annahme einer dynamischen Allotropie: kristallinischer Schwefel — amorpher unlöslicher Schwefel in der Schmelze, geführt.

Kristallinisch monotrope Modifikationen. Außer den besprochenen enantiotropen Modifikationen von Schwefel S_α und S_β sind von verschiedenen Autoren noch eine Reihe von monotropen kristallinischen Modifikationen beschrieben worden. Die allgemeine Dampfdruckkurve solcher Formen, die bei allen Temperaturen instabil sind, und deren Unbeständigkeit mit der Temperatur ständig wächst, ist in Fig. 3 durch die ideelle Kurve NN' angedeutet. Bei höherer Temperatur gehen sie in die monokline, bei niedriger Temperatur (nach der Stufenregel über die monokline) in die rhombische Form über.

Von diesen monotropen Formen kann als zweifellos sichergestellt nur die zweite monokline Modifikation gelten, die wir hier als S_n bezeichnen wollen, der „soufre nacré" von Gernez (identisch mit Muthmanns Modifikation III). Sie bildet farblose, durchsichtige Blättchen oder 5- bis 6-seitige Täfelchen, die stark irisieren. Die kristallographischen Achsenverhältnisse sind $a:b:c = 1{,}06094:1:0{,}70944$; der Achsenwinkel $\beta = 88^0\ 13'$ (Muthmann und Bruhns[73]), Salomon[113]). Die seidenartigen Kriställchen sind stark doppelbrechend und zeigen häufig Pleochroismus. Die Dichte ist etwas kleiner als die von rhombischem Schwefel[114]). Man erhält diese Modifikation auf vielen Wegen, ohne daß sich allgemeine Grundsätze dafür aufstellen lassen*). Wahrscheinlich hat schon 1831 Thenard[115]), sicher 1852 St. Claire Deville[116]),[117]) in den „zu Blättchen verkürzten Prismen", die er aus Äther, Alkohol usw. erhielt, den „soufre nacré" vor Augen gehabt, ebenso haben Debray[118]) aus heißer CS_2-Lösung und Payen[119]) durch langsames Verdampfen der S-Lösung in Teeröl den S_n bekommen, der aber erst von Gernez 1884 als eigene Modifikation erkannt und beschrieben[120]) wurde.

Für die Darstellung scheint das beste Verfahren das zu sein, daß man eine gesättigte alkoholische Schwefelammoniumlösung mit einem Überschuß von Schwefelpulver in der Kälte versetzt und der langsamen Zersetzung durch den Sauerstoff der Luft überläßt[73]). Auch die langsame Zersetzung von Schwefelchlorür (Cloez, vgl. auch [73]), ferner die Zersetzung von Wasserstoff-

*) Man könnte vielleicht unter allem Vorbehalt annehmen, daß sich diese Modifikation nach der Stufenregel beim Krisallisieren von Schwefel immer zuerst bildet, wenn keine Keime von S_α oder S_β vorhanden sind (also leichter bei raschem Abkühlen) und wenn andererseits fremde Stoffe (S_μ) zugegen sind, die die Umwandlungsgeschwindigkeit von S_n in S_β verhindern.

persulfid mit Äther im Einschmelzrohr (vgl. auch Spica[121]) oder die Ausfällung einer gesättigten Schwefelkohlenstofflösung durch Äther (Sabatier[122], auch [114],[123])) liefern diese durch ihren starken Perlmutterglanz leicht zu erkennenden Blättchen von S_n. Heiß gesättigte Lösungen von Schwefel in Terpentinöl[119],[124]), besser in Benzol[119]), Toluol[120]) oder Alkohol[125],[126]) geben beim raschen Abschrecken zunächst die charakteristischen „Pailletten" dieser Modifikation. Gernez[120]) konnte ferner durch Erhitzen von geschmolzenem Schwefel auf etwa 160° und Abschrecken in siedendem Wasser unter gewissen Bedingungen (beim Reiben des Röhrchens mit einem Platindraht) die Kristallisation von S_n auslösen und damit die primäre Bildung des „soufre nacré" aus dem Schmelzfluß nachweisen (vgl. dazu die mikroskopischen Untersuchungen von Brauns[127]). Auch in der durch Sublimation von Schwefel entstehenden unterkühlten Flüssigkeit zeigt das Mikroskop nach einiger Zeit Bildung von S_n-Täfelchen[118],[75])[113]).

In allen Fällen und wahrscheinlich bei allen Temperaturen ist diese Modifikation labil. Unter besonderen Vorsichtsmaßregeln und bei Vermeidung der Gegenwart aller anderen Schwefel-Kristallkeime gelingt es zwar, sie wochenlang unverändert[120]) zu erhalten, gewöhnlich geht sie aber sehr rasch in die rhombische Modifikation über. Nach Ostwalds Stufenregel wäre zu erwarten, daß die Blättchen sich zuerst in die weniger unbeständige metastabile erste monokline Modifikation S_β und diese erst sich in rhombischen Schwefel verwandelt. Es ist nicht sicher, ob die Umwandlung wirklich auf diesem Wege erfolgt. Muthmann konnte trotz aller Vorsicht immer nur unmittelbare Umwandlung in rhombischen Schwefel feststellen, Bütschli allerdings glaubt, an den aus sublimierten Tröpfchen gebildeten mikroskopischen Kristallaggregaten Umwandlung von S_n erst in die säulenförmigen Kristalle von S_β beobachtet zu haben. Meist sieht man die schönen irisierenden Blättchen sehr rasch opak werden, unter Bildung der charakteristischen Oktaeder des S_α, manchmal erhält man auch Paramorphosen[114],[73]). Auf eine Wärmeentwickelung dabei (die zu erwarten ist) schließt Deville aus der Schlierenbildung bei der Umwandlung, ohne einen Versuch zu machen, diese gewiß sehr geringe Umwandlungwärme zu messen.

Daß in S_n wirklich eine eigene Modifikation des Schwefels vorliegt, geht nicht nur aus den Messungen der Kristallverhältnisse, die von denen des S_β wesentlich verschieden sind, sondern auch aus der beträchtlichen Differenz der Kristallisationsgeschwindigkeiten beider Modifikationen unter sonst gleichen Bedingungen hervor und läßt sich auch leicht dadurch zeigen, daß kaltgesättigte Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Benzol beim Impfen mit einem dieser Blättchen durchaus wieder „soufre nacré" liefern[129],[130]). Solche genauen Beweise fehlen für das selbständige Vorhandensein der dritten monoklinen Modifikation (?) (Muthmanns Modifikation IV), die somit noch fraglich ist. Muthmann[73]) will sie neben S_n zeitweilig bei der Zersetzung alkoholischer Ammoniumpolysulfidlösungen an der Luft bei niedrigen Temperaturen (unterhalb 14°) als monokline Kriställchen, die nicht gemessen werden konnten, die sich aber von S_n durch die schwächere Doppelbrechung unterscheiden, erhalten haben. Wenn diese Modifikation überhaupt existiert, so ist sie jedenfalls äußerst instabil.

Noch weniger begründet (obwohl in allen Handbüchern angeführt) ist die Existenz der **Triklinen Modifikation** (??), die Friedel[131]) einmal bei Sublimation von Schwefel erhalten haben will, und die **Rhomboedrische**

Modifikation (??) von Engel[132]), die Friedel[133]) annähernd kristallographisch untersucht hat, und die man in Gestalt von kleinsten transparenten Kriställchen (angebliche Dichte 2,135, Schmelzpunkt $< 100^0$) erhalten soll, wenn man eine klare Lösung von Thioschwefelsäure mit Chloroform ausschüttelt und die $CHCl_3$-Lösung verdunsten läßt. Was gegen die Angaben Engels*) besonders skeptisch macht, ist, daß diese Kriställchen sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch, angeblich nicht in rhombischen Schwefel, sondern in amorphen unlöslichen S_μ, wie er sonst unmittelbar bei der Zersetzung von Thioschwefelsäure entsteht, umwandeln sollen. Eine Überprüfung dieser Versuche scheint sehr wünschenswert.

Ferner will Brauns[127]) bei der Kristallisation von Schwefel aus seinem Schmelzfluß unter dem Mikroskop außer S_α und S_β noch folgende „Modifikationen" beobachtet haben:

„Konzentrisch-schaliger Schwefel", farblose Sphärokristalle, sehr stark doppelbrechend, leichter schmelzbar als S_α und leichter in CS_2 löslich, nach Brauns wahrscheinlich identisch mit der Modifikation III Muthmanns (S_n);

„Radialfaseriger monokliner Schwefel", schwach doppelbrechend, seidenglänzend, nach Brauns identisch mit dem „soufre nacré" von Gernez (?);

„Radialfaseriger rhombischer Schwefel", nach der Auffassung von Brauns also eine zweite rhombische Modifikation, farblose, milchig getrübte kristallinische Masse, sehr schwach doppelbrechend, sehr geringe Kristallisationsgeschwindigkeit, lange haltbar;

„Trichitischer Schwefel", sehr stark doppelbrechend, äußerst unbeständig.

Es scheint unzulässig, aus so sekundären Formverschiedenheiten mikroskopischer Kristallaggregate die Existenz neuer Modifikationen ableiten zu wollen. Vermutlich lassen sich diese Formen auf die von S_β und S_n zurückführen, und der „radialfaserige rhombische" Schwefel wird nur ein mit S_μ stark verunreinigter S_α gewesen sein.

Eine ganze Anzahl von angeblich besonderen Modifikationen sind als roter, schwarzer, grüner und blauer Schwefel beschrieben worden. Der „rote Schwefel" von Magnus[134]), cf. [117]) ist, wie Mitscherlich[135]) erwiesen hat[136]), ein Gemenge von S_μ mit einer organischen Schwefelverbindung, die sich sei erhöhter Temperatur und Gegenwart von Kohlenwasserstoffen und dergl. im Schwefel bildet und offenbar sehr stark färbende Eigenschaften haben muß, denn Hinzufügen von 0.03 Proz Fett oder Öl zu siedendem Schwefel, ja bloßes Berühren des Schwefels mit der Hand oder Anwesenheit von ein wenig Staub genügt, um solchen Schwefel nach dem Erhitzen eine bedeutend dunklere rotgelbe Färbung zu erteilen. Isoliert wurde diese Verbindung bislang noch nicht.

Der „schwarze Schwefel" ist schon Frankenheim[137]) in Form von kleinen Körnchen in der Schmelze hocherhitzten Schwefels aufgefallen. Diese schwarze, in organischen Lösungsmitteln, Säuren oder Alkalien ganz unlösliche schwerflüchtige Substanz erhält man fast stets, wenn man S, der noch Spuren von Verunreinigungen (Fe, C usw.) enthält, zum Sieden erhitzt oder destilliert (Magnus[134]), Biltz[138]), Bleier und Kohn[139]), Jones[140]). Knapp[141]) hat durch Erhitzen von unreiner Schwefelblüte mit Öl einige Gramme einer schwarzen Masse erhalten, die sehr stark verunreinigt war (23 Proz. Glührückstand!!) und wahrscheinlich ein Gemenge von „schwarzem Schwefel" mit der oben erwähnten organischen Substanz und anderen Stoffen war**). Aus Haßlingers Versuchen[5]) geht hervor, daß der „schwarze Schwefel" eine Eisen-Kohlenstoffverbindung ist, die trotz ihrer Unlöslichkeit aus Schwefellösungen deshalb nicht ausfällt, weil sie wahrscheinlich bei gewöhnlicher Temperatur im Schwefel als flüchtige Schwefelverbindung enthalten ist, die erst bei höherer Temperatur dissoziiert.

*) Eine andere Modifikation, die Engel in der gleichen Arbeit beschreibt und auf gleiche Weise, jedoch ohne Zusatz von $CHCl_3$ erhielt, und die „in Wasser löslich" ist, dürfte mit dem kolloidalen Schwefel identisch sein.

**) Die Beobachtung von Knapp[141]), daß kleine Mengen von Schwefel in geschmolzenem Natriumchlorid sofort Schwarzfärbung und nach einiger Zeit Blaufärbung hervorrufen, ist nicht ganz erklärlich, allerdings auch noch nicht überprüft.

Weitere Versuche darüber und die Aufklärung der Konstitution dieser Verbindung wären von Interesse.

Der „blaue Schwefel" Wöhlers[142]), erhalten durch Zusatz von H_2S zu einer konzentrierten Eisenchloridlösung, ist wahrscheinlich unbeständiger kolloidaler Schwefel[143]), ebenso die Lösung, die bei Zusatz von siedendem Alkohol zu Alkalipolysulfiden entsteht (Reaktion von C. Gill[146a]). Kolloidale Lösungen könnten auch die grünen und blauen Lösungen sein, die Orloff[147]) durch Versetzen von Schwefelchlorür und Wismut- oder Cadmiumsulfid mit Toluol erhielt, doch konnte er auch feste grüne Präparate bekommen, die ihre grüne Farbe offenbar nicht einer besonderen Modifikation des Schwefels, sondern ihren Verunreinigungen (Orloff selbst gibt 5 Proz. Glührückstand an[147])) verdanken. Es liegen also auch hier nur irgendwelche Gemenge und keine neue Modifikation von Schwefel vor.

Geschmolzener Schwefel.

Die Erscheinungen, die der Schwefel beim Erhitzen über den Schmelzpunkt hinaus zeigt, sind sehr charakteristisch. Er wird zunächst ganz dünnflüssig und lichtgelb, bei höherem Erhitzen bei etwa 160—170° zähe und dunkelgelb. Bei weiterem Erhitzen wird er immer dickflüssiger, die Farbe geht in dunkelbraun über, die Zähigkeit erreicht schließlich bei etwa 250° ein Maximum. Von da ab wird der geschmolzene Schwefel wieder dünnflüssiger und bleibt bis zum Siedepunkt eine rötliche dünnflüssige Substanz (Dumas[148]), Deville[117]). Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Schwefels verhält sich gleichfalls abnorm, wird zwischen 110° und 160° kleiner, geht bei etwa 170° durch ein Minimum und steigt erst von da ab mit zunehmender Temperatur. Auch die Geschwindigkeit der Erkaltung von hocherhitztem Schwefel hat in der Nähe von 160° einen unregelmäßigen Gang. Das eingetauchte Thermometer zeigt bei dieser Temperatur nur geringe Temperaturabnahme oder sogar einen Haltepunkt[117]), der einer Wärmeerzeugung entspricht. Ferner läßt sich bei vorsichtigem Abkühlen hocherhitzten Schwefels eine deutliche Schichtenbildung bei etwa 158° beobachten. Alle diese Erscheinungen sind abhängig von der Vorgeschichte des benützten Schwefels, und die Abweichungen vom normalen Verhalten einer Schmelze sind besonders ausgeprägt bei solchen Proben, die schon vorher geschmolzen worden waren.

Wird Schwefel aus dem Schmelzfluß abgeschreckt (z. B. durch Eingießen in kaltes Wasser), so ist das Ergebnis verschieden, je nach der Temperatur, auf die der geschmolzene Schwefel vorher erhitzt worden war. Aus der Stufe zwischen 120° und 140° abgeschreckt, ist der Schwefel spröde und brüchig, schreckt man aber aus dem Temperaturgebiet ab, in dem der Schwefel dickflüssig ist, so erhält man eine zunächst sehr weiche, durchsichtige Masse, den **„plastischen Schwefel"**, der erst nach einiger Zeit undurchsichtig und spröde wird. Dieser Schwefel enthält mehr oder weniger eines amorphen Anteils, der im Gegensatz zu allen anderen Modifikationen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist (Deville[149]). Der Gehalt an „unlöslichem Schwefel" in der abgeschreckten Masse ist vor allem abhängig von dem Grade des Erhitzens (Berthelot[150]); aber Spuren gewisser fremder Stoffe, z. B. Kampfer, Naphthalin, Ruß, namentlich aber Jod, dem geschmolzenen Schwefel zugesetzt, erhöhen den Anteil des unlöslichen Schwefels in der abgeschreckten Masse bedeutend (Dietzenbacher[178]), Moutier und Dietzenbacher[151]).

Geschichtliche Anmerkung: Obwohl Schwefel zu den seit ältester Zeit bekannten Stoffen zählt und die Erscheinungen bei seinem Schmelzen schon frühzeitig sorgfältigen Beobachtern aufgefallen sind, hat es sehr lange gewährt, bis eine befriedigende Theorie für die Eigenschaften der Schwefelschmelze gefunden war. Die Tatsache, daß geschmolzener Schwefel im Gegensatz zu allen anderen Stoffen zunächst eine Zunahme der Zähigkeit mit steigender Temperatur zeigt, wird schon zu Ende des 18. Jahrhunderts erwähnt (Gren, Handbuch der Chemie 1794, Beaumé 1773). Dumas[148]) und später Deville[117]) haben diese Erscheinung ausführlich beschrieben und gezeigt, daß sie nicht, wie man früher vielfach vermutete, auf Verunreinigungen zurückzuführen sei. Marx[152]) hat zuerst auf die „Haltepunkte" beim Erhitzen und Abkühlen aufmerksam gemacht; Frankenheim[137]) wollte auch bei 260⁰ einen Haltepunkt beobachtet haben*) und glaubte, daß bei dieser Temperatur die Umwandlung in eine neue Modifikation vor sich gehe. Pisati[153]) lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Bedeutung der Vorgeschichte des Schwefels, für Dichte und Viskosität der Schmelze. Deville entdeckte die Unlöslichkeit eines Teils des abgeschreckten Schwefels und sprach diesen richtig als eine besondere Modifikation an. Naturgemäß legte man auf das Studium der Erscheinungen in der Nähe von 160⁰ das Hauptgewicht und schloß auf das Auftreten einer neuen Phase bei dieser Temperatur. Berthelot[150]) z. B. nahm an, daß die Schmelze oberhalb 170⁰ aus 100 Proz. unlöslichem Schwefel bestehe, und wollte die teilweise Löslichkeit des von über 170⁰ abgeschreckten Schwefels darauf zurückführen, daß ein Teil des entstandenen unlöslichen Schwefels trotz raschester Abkühlung wieder löslich würde. Ausschlaggebend für die Annahme eines Umwandlungspunktes bei etwa 160⁰ mußte aber die Entdeckung der Schichtenbildung in geschmolzenem Schwefel bei dieser Temperatur wirken, die zuerst von Dussy[154]) und von Malus[155]) beobachtet wurde. Trotzdem kann kein Umwandlungspunkt vorliegen. Vor allem erhält man auch beim Erhitzen unterhalb 160⁰, wenn auch wenig, S_μ, der doch unterhalb eines Umwandlungspunktes gar nicht existenzfähig wäre. Dann zeigen die verschiedenen Eigenschaftskurven in der Nähe von 160⁰ zwar fast alle Maxima oder Minima, die entsprechenden Temperaturen fallen aber durchaus nicht völlig zusammen, und in keinem Fall findet sich ein scharfer Knick oder eine ausgesprochene Diskontinuität. Nach der Phasenlehre müßten in dem Umwandlungspunkt stets zwei verschiedene Phasen koexistieren, und das ist hier nicht der Fall.

Die eingehende Untersuchung der Schichtenbildung durch Hoffmann und Rothe[156]), und später durch Smith und Carson[157]),[165]) zeigte nun in der Tat, daß deutliche Meniskusbildung zwischen zwei Schichten in flüssigem Schwefel bei aufsteigender Temperatur überhaupt niemals, beim Erkalten aber nur dann auftritt, wenn die Schmelze nicht gerührt wird und das Erkalten rasch erfolgt, daß man es also nicht mit einem Umwandlungspunkt zu tun hat.

Die moderne physikalisch-chemische Kritik des großen Tatsachenmaterials brachte die richtige Erklärung der merkwürdigen Verhältnisse im geschmolzenen Schwefel.

Hatten nun schon Duhem[111]) und Ostwald auf Grund der Arbeiten von Gernez über die Kristallisationsgeschwindigkeit der Schwefelschmelzen, ferner Roozeboom[158]) und auch Bancroft[159]) aus analogen theoretischen Erwägungen geschlossen, daß kein isothermer Umwandlungspunkt, sondern ein mit der Temperatur bewegliches Gleichgewicht zweier Schwefelmodifikationen in der Schmelze vorliegt, so wurden diese Verhältnisse durch die ausgezeichneten Arbeiten von Smith und seinen Mitarbeitern[160]), [161]),[87]),[164]),[74]),[162]),[165]),[166]),[43]),[167]), (von denen freilich die beiden ersten Abhandlungen noch auf der Basis eines Umwandlungspunktes standen) nahezu völlig aufgeklärt. Kruyt[94]) verdanken wir eine kritische Zusammenfassung aller früheren Arbeiten auf Grund der Smithschen Theorie und eine wesentliche Ergänzung dieser, während Wigand[100]) durch interessante Berechnungen und Versuche die Statik und Kinetik der Vorgänge im geschmolzenen Schwefel beleuchten konnte.

Die dynamische Allotropie im geschmolzenen Schwefel. Wir haben im geschmolzenen Schwefel zwei Modifikationen anzunehmen: die eine ist der „kristallinische", in Schwefelkohlenstoff leicht lösliche geschmolzene Schwefel, nach Smith und Holmes[166]) mit S_λ bezeichnet. Mit zu-

*) Was seither nicht wieder bestätigt worden ist (vgl. [163]),[166]).

nehmender Temperatur der Schwefelschmelze geht mehr und mehr S_λ in „amorphen", in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslichen Schwefel S_μ über; beim Abkühlen geht die Umwandlung in entgegengesetzter Richtung wieder zu S_λ vor sich. Für jede Temperatur stellt sich also bei genügend langer Erhaltung derselben mit einer Geschwindigkeit, die durch Katalysatoren stark beeinflußbar ist, ein wohldefiniertes Gleichgewicht zwischen S_λ und S_μ ein. Da dieses Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ in der Schwefelschmelze sich mit zunehmender Temperatur zugunsten von S_μ verschiebt, ist die Bildung von S_μ endotherm.

Die Verhältnisse lassen sich leicht an der Hand der schematischen Fig. 4 übersehen, in der als Ordinate die Temperatur, als Abszisse der

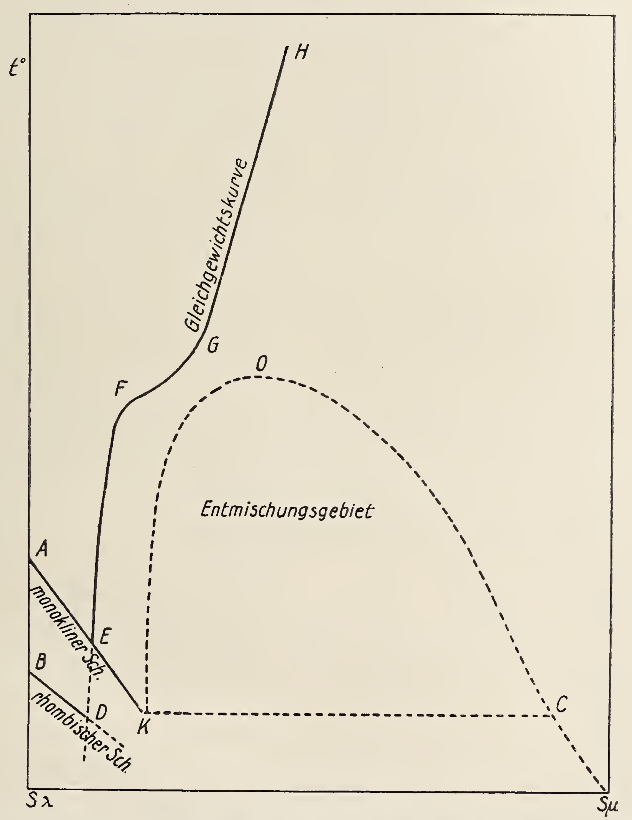


Fig. 4. Schematische Darstellung der Gleichgewichte in der Schwefelschmelze.

Prozentgehalt von S_μ im Gesamtschwefel eingezeichnet sind. Die Kurven sind, soweit sie experimentell bestimmt sind, voll ausgezogen, soweit sie noch unsicher sind, gestrichelt. D E F G H bestimmt das Gleichgewicht zwischen S_λ und S_μ in der Schmelze bei verschiedenen Temperaturen.

Statik des geschmolzenen Schwefels. Zur Festlegung der Gleichgewichtskurve D E F G H dienten mehrere Analysenverfahren. Sie beruhen zunächst darauf, daß die Schmelze auf verschiedene Temperaturen erhitzt und durch möglichst rasches Abkühlen das Gleichgewicht bei der betreffenden Temperatur „eingefroren" wird. Der amorphe unlösliche Schwefel S_μ ist, wie alle Schwefelmodifikationen, leicht unterkühlbar. Durch entsprechend rasches

Abschrecken der Schwefelschmelze auf gewöhnliche Temperatur muß man also ein Gemisch von kristallinischem, löslichem und von unterkühltem, amorphem unlöslichen Schwefel, das dem Gleichgewicht bei der Temperatur der Schmelze entspricht, erhalten; denn der unterkühlte S_μ geht bei Zimmertemperatur nur sehr langsam in die stabile kristallinische Modifikation S_λ über. Durch Abschrecken der auf bestimmte Temperatur lange erhitzten Schwefelschmelze und Extraktion des löslichen S_λ aus der erhaltenen Masse durch Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff läßt sich also grundsätzlich die Gleichgewichtskurve D E F G H bestimmen. Es kommen aber dabei eine Reihe von Fehlerquellen In Betracht:

Das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ in der flüssigen Phase stellt sich im allgemeinen nur langsam ein und die Geschwindigkeit, mit der dies geschieht, ist stark abhängig von der Gegenwart von Katalysatoren (s. später S. 169). So wirken z. B. Schwefeldioxyd stark hemmend, Ammoniak und andere Gase, wie z. B. Kohlendioxyd, beschleunigend auf die Erreichung des Gleichgewichtes (Smith und Carson[157]). Gewöhnlicher Schwefel enthält fast immer SO_2, mindestens in Spuren, und besonders viel dann, wenn er vorher destilliert oder an der Luft hoch erhitzt worden war, wobei beträchtliche Oxydation eintritt (s. S. 210). Wird solcher Schwefel geschmolzen, so stellt sich beim Erhitzen das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ nur äußerst langsam ein, und wenn man, ohne den Einfluß des hemmenden Katalysators zu berücksichtigen, so analysierte, wie es oben beschrieben wurde, so würden für den Gleichgewichtsgehalt an S_μ viel zu niedrige Werte gefunden werden. Würde andererseits Schwefel benutzt, der lange Zeit ohne Zutritt von Sauerstoff hoch erhitzt worden ist und so seinen SO_2-Gehalt verloren hat und nur mehr Spuren von Luft oder Kohlensäure enthält, so würde die Gleichgewichtseinstellung zwar sehr rasch erfolgen, aber ein „Einfrieren" des Gleichgewichts wäre selbst bei sehr scharfem Abschrecken nicht zu erreichen. Infolge dieses Einflusses der Vorbehandlung des Schwefels sind die älteren Bestimmungen von Punkten der Gleichgewichtskurve (Berthelot[168]), Schrötter[169]), Magnus[134]) und zum Teil Moitessier[170]) nahezu wertlos. Richtige Werte kann man nach Smith und seinen Mitarbeitern[157]) nur finden, wenn man durch Einleiten von Ammoniak in die auf bestimmte Temperatur erhitzte Schwefelschmelze das Eintreten des Gleichgewichts beschleunigt und es durch Schwefeldioxyd und Eingießen in Eiswasser fixiert.

Ganz genaue Zahlenwerte lassen sich aber auch nach diesem Verfahren nicht gewinnen, da die Bestimmung des unlöslichen Schwefels im Abschreckungsprodukt neue Schwierigkeiten macht. Extrahiert man die zunächst erhaltene weiche, plastische Masse sogleich mit Schwefelkohlenstoff, wie es Berthelot getan hat, so bildet S_μ leicht eine Emulsion oder wird von den S_λ-Teilchen umhüllt und geht bei der folgenden Filtration für die Analyse verloren. Wartet man dagegen nach dem Vorgang von Smith und Holmes[166]) mit der Extraktion bis zum spontanen Erhärten der plastischen Masse, was oft einige Tage dauert, so sollten die erhaltenen Gleichgewichtsgehalte an S_μ eigentlich für die in der Zeit vom Abschrecken bis zur Extraktion bei gewöhnlicher Temperatur in S_λ rückverwandelte Menge S_μ korrigiert werden. Diese Korrektur ließe sich nur schwer ermitteln. Es sind daher in der folgenden Tabelle die unkorrigierten Werte von Smith und seinen Mitarbeitern angeführt, die freilich nicht als sehr genau betrachtet werden dürfen. Eine Neubestimmung dieser wichtigen Gleichgewichtskurve unter tunlichster Ver-

meidung oder Korrektur auch jener Fehlerquelle, und vor allem auch eine Fortsetzung der Kurve über den von Smith und Holmes untersuchten Bereich hinaus wäre sehr erwünscht. Vorläufig ist, was diese Fortsetzung betrifft, nur sicher, daß unterhalb 110° und bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig S_μ neben S_λ existenzfähig ist, und daß beim Siedepunkt des Schwefels der Gleichgewichtsgehalt an S_μ in der Schmelze wahrscheinlich wesentlich höher ist, als in der Tabelle angeführt (Wigand[100])).

Gleichgewicht in der Schwefelschmelze; S_μ in Prozenten des Gesamtschwefels.

(hauptsächlich nach Smith und Mitarbeitern[167]),[157]).

Temp.	114,5°	117,1°	118,07°	119,6°	130°	140°	150°	155°	157°
Proz. S_μ	3,6	3,98*) 3,83*)	4,11*) 3,96*)	4,2*) 4,04*)	4,2	5,6	6,7	7,7	8,2

Temp.	159,25*)	160°	161°	162°	163°	165°	170°	180°	183,5°
Proz. S_μ	10,4	11,5 11,0	12,5	13,1	13,9	15,5	18,7	22,5	22,6**)

Temp.	200°	213,5°	220°	240°	310°	445° (Siedep.)
Proz. S_μ	27°	27,09**)	29,4	33,0	32,6	34 bis 44

Gernez[82]) [106]) und später Malus[155]), haben zur Bestimmung der Gleichgewichtskurve die Tatsache benützt, daß die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schwefel zu S_α oder S_β um so geringer ist, je höher die Schmelze erhitzt worden war, und je kürzere Zeit das Abschreckungsprodukt bei gewöhnlicher Temperatur gehalten wurde, je mehr S_μ also darin enthalten war. Wenn auch bis zu einer Menge von etwa 7 Proz. S_μ eine annähernde Proportionalität zwischen dieser Verzögerung der Kristallisationsgeschwindigkeit und dem S_μ-Gehalt besteht, so ist sie doch nie genau nachgewiesen worden, und die zahlreichen eingehenden Messungen von Gernez sind zwar sehr wichtig für die Erkenntnis gewesen, daß ein mit der Temperatur veränderliches Gleichgewicht zwischen zwei Modifikationen in der Schwefelschmelze besteht, die quantitative Auswertung für die Bestimmung der Gleichgewichtskurve dürfte aber selbst bei genauer Berücksichtigung der von Gernez kaum geahnten katalytischen Einflüsse verschiedener Gase auf diesem Wege schwerlich möglich sein. Auch die Erniedrigung der Umwandlungsgeschwindigkeit von monoklinem in rhombischen Schwefel durch die Gegenwart von S_μ (Gernez) läßt sich kaum zu quantitativer Bestimmung von S_μ in Schwefelschmelzen verwerten.

In der Nähe des Schmelzpunktes von Schwefel läßt sich die Menge S_μ in der Schmelze auch durch die Gefrierpunktserniedrigung messen: der amorphe unlösliche Schwefel S_μ erniedrigt wie ein fremder Stoff den Schmelzpunkt von monoklinem Schwefel (Gernez[85]), Brodie[84])) und da, wie (entgegen früheren Annahmen Duhems und Kruyts[94]),[347])) durch die mikroskopischen Untersuchungen Wigands[173]) festgestellt wurde, beim Erstarren

*) Wigand[100]), umgerechnet.
**) Moitessier[170]).

Entmischung eintritt, und das Lösungsmittel kristallinischer Schwefel S_λ rein ausfriert, so ist die Anwendung der Raoult-van't Hoffschen Gesetze zulässig. Die Gefrierpunktserniedrigung ist in dem Bereich von 4 Proz. bis 7 Proz. S_μ tatsächlich, wie Smith und Holmes analytisch nachgewiesen haben, proportional dem Gehalt an S_μ. Frühere Messungen Schaums[172]) nach dieser Methode und eigene neue Bestimmungen hat von diesem Standpunkt aus Wigand[100]),[101]) durchgerechnet, und es haben sich darnach die in der obigen Tabelle angegebenen Werte für den Gleichgewichtsgehalt an S_μ ergeben, die sich in die Kurve von Smith gut einfügen und übrigens für niedrige S_μ-Konzentrationen sicherlich genauer sind als die nach dem Extraktionsverfahren ermittelten. Über einen Gehalt von 6,8 Proz. S_μ hinaus ist die Anwendung dieses Verfahrens nicht möglich, wie aus dem Verlauf der Kurve AEK hervorgeht*).

Die Schmelzkurve des monoklinen Schwefels AEK. A ist der Schmelzpunkt von reinem S_μ-freien monoklinen Schwefel, der nach Smith und Holmes bei 119,25°, nach Wigand bei 118,95° liegt; der letzte Wert ist vorzuziehen. Durch verschieden hohe Vorerhitzung der Schmelze läßt sich die beigemengte Menge S_μ variieren, und proportional damit sinkt der Erstarrungspunkt längs der Geraden AEK. Der Punkt K wird für 6,8 Proz. S bei 110,8° (Schaum) erreicht. Tiefer läßt sich der Erstarrungspunkt selbst durch noch so hohen Gehalt an S_μ nicht herunterdrücken. Diese Tatsache, die schon Marchand, Frankenheim, Deville, Gernez[85]), Brodie[84]) und Schaum[172]) aufgefallen ist, erklärt sich aus Fig. 4 einfach dadurch, daß infolge des noch zu besprechenden labilen Entmischungsgebietes die Schmelzkurve von K horizontal verläuft (Kruyt). Die Gerade AK schneidet die Gleichgewichtskurve im Punkt E. Das ist der „natürliche Schmelzpunkt" (Bancroft[159])), d. h. der Schmelzpunkt von monoklinem Schwefel mit solchem Gehalt an S_μ, wie er gerade dem Gleichgewicht bei dieser Temperatur entspricht. Offensichtlich ist das derjenige Erstarrungspunkt, den Schwefelschmelzen bei langsamer Abkühlung und Gegenwart von positiven Katalysatoren, wie Ammoniak oder Kohlendioxyd, geben müssen. Er liegt nach Smith und Carson[157]) bei 114,5° und entspricht 3,7 Proz. S_μ (vgl. Gernez[85])**).

Die Schmelzkurve des rhombischen Schwefels BD. B ist der Schmelzpunkt von reinem rhombischen Schwefel, der sich direkt kaum bestimmen läßt, aber von Kruyt[94]) durch eine kleine zulässige Extrapolation der Kurve BD berechnet wurde (siehe S. 163). Wieder ist die Erniedrigung des Erstarrungspunktes proportional dem S_μ-Gehalt, BD ist eine Gerade und D ist der natürliche Schmelzpunkt des rhombischen Schwefels, der nach Kruyt[94]) bei 110,5° (entsprechend 3,5 Proz. S_μ) (extrapoliert) liegt. Weiter nach abwärts hat sich die Kurve nicht verfolgen lassen.

---

*) Gernez[85]), Schaum[172]) und ältere Autoren fanden, daß Schwefel, der noch über 250° erhitzt wurde, also mehr S_μ enthalten sollte, bei höherer Temperatur erstarrt (112 bis 114°) als der bei 150° geschmolzene, statt — wie nach dem Diagramm zu erwarten wäre — bei derselben Temperatur von 110,8°.

**) Diese auffallende Tatsache erklärt sich nach der neuen Anschauung einfach dadurch, daß durch das längere Erhitzen bei 250° das im Schwefel enthalten gewesene SO_2 fast vollständig ausgetrieben worden war und der S_μ-Gehalt während des Abschreckens von 250° abwärts infolge Fehlens des hemmenden Katalysators sank.

Das labile Entmischungsgebiet. Die Form der Gleichgewichtskurve für die Umwandlung $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ und ihre starke Abflachung zwischen F und G in der Nähe von 160° sind, wenn sie auch den besonderen Gang der Eigenschaftskurven des flüssigen Schwefels zu erklären vermögen, doch an sich offenbar ungewöhnlich. Diese Form und die Tatsache, daß (siehe S. 161) Schwefelschmelzen beim raschen Abkühlen (und nur bei Abwesenheit beschleunigender Katalysatoren) die Erscheinung der Bildung zweier durch einen Meniskus getrennten Schichten zeigen, nötigten dazu, anzunehmen, daß S_λ und S_μ nur teilweise mischbar sind, daß aber die Gleichgewichtskurve D E F G H ganz außerhalb des heterogenen Entmischungsgebietes KOC liegt (Ostwald, Hoffmann und Rothe[156]), Kruyt[94])). Oberhalb des hypothetischen kritischen Punktes O sind beide Flüssigkeiten S_λ und S_μ unbeschränkt ineinander löslich. Die Nähe des Punktes O bedingt wahrscheinlich die Abflachung der Gleichgewichtskurve zwischen F und G. Wird die Abkühlung der Schmelze von einer höheren Temperatur bei Gegenwart eines hemmenden Katalysators (wie Schwefeldioxyd) zu rasch vorgenommen, so bleiben die S_μ-Gehalte größer, als sie dem Gleichgewicht bei der jeweiligen niedrigeren Temperatur entsprechen, die Abkühlungskurve fällt nicht mit der Gleichgewichtskurve zusammen, sondern dringt in das Entmischungsgebiet K O C ein: es bilden sich zwei Schichten. Diese Auffassung und die bislang hypothetische Kurve K O C wird durch das Verhalten der pseudoternären Systeme: Schwefelschmelze und dritte Komponente bestätigt (Seite 196).

Der Dampf über dem geschmolzenen Schwefel muß natürlich auch beide Modifikationen S_λ und S_μ enthalten. Die Zusammensetzung des Dampfes über den Schwefelschmelzen wurde qualitativ von Müller[174]), quantitativ von Gal und von Kruyt bestimmt, indem der Schwefeldampf durch einen Gasstrom fortgeführt und in Eiswasser abgeschreckt wurde.

Es fanden in Prozenten des Gesamtschwefels im Dampfe an S_μ:

bei	215°	230°	245°	260°	275°	290°	305°	307°	319°	320°	325°	355°	370°	
Gal[175])	18	22	25	28	31	34	36	—	—	37	—	—	—	Proz. S_μ
Kruyt[91])	—	—	—	—	—	—	—	16	21	—	25	29	30	Proz. S_μ
berechnet von Preuner u. Schupp[176])	20	22	24	—	27	—	31	34	34	34	35	39	41	Proz. S_μ

Die Messungen von Kruyt und von Gal stimmen, wie aus dieser Zusammenstellung ersichtlich, gar nicht überein, und es ist schwer zu sagen, welche richtiger sind. Auch für den S_μ-Gehalt des Schwefeldampfes über siedendem Schwefel bei 445° sind von verschiedenen Autoren sehr abweichende Zahlen gefunden worden: von Gal etwa 72 Proz., von Smith, Holmes und Hall etwa 45 Proz., von Quincke fast 100 Proz. unlöslicher Schwefel. Wegen der Schwierigkeit, bei so hohen Temperaturen das Gleichgewicht „einzufrieren", verdienen die höheren Zahlen im allgemeinen mehr Vertrauen. Es wäre aber sehr wichtig, diese Versuche zu wiederholen und genau festzustellen, ob etwa wirklich der Dampf beim Siedepunkt nur

S_μ-Molekeln enthält. Da nach Seite 203 S_μ die Molekulargröße S_8 haben sollte, würde das in schroffem Widerspruch zu den Dampfdichtemessungen stehen, nach denen bei 450° unter Atmosphärendruck die Dissoziation der S_8-Molekeln schon sehr weit vorgeschritten ist. Nach Preuner und Schupp[176]) erfolgt diese Dissoziation zunächst nach dem Schema $3\ S_8 \rightleftarrows 4\ S_6$, und die Annahme liegt nahe, daß S_μ nur die Molekulargröße S_6 hat und S_λ richtig S_8 ist, daß also die Umwandlung in der flüssigen Phase gleichfalls nach dem Schema $3\ S_\lambda \rightleftarrows 4\ S_\mu$ vor sich geht. Die nach dieser Annahme $S_\mu = S_6$ von Preuner und Schupp aus der Dampfdichte zwischen 300° und 400° und den Dampfdrucken berechneten Werte für den S_μ-Gehalt des Dampfes (siehe Tabelle S. 167) stimmen auffallenderweise in der Tat mit den Analysen von Gal annähernd überein. Diese Annahme ist aber nach den kinetischen Berechnungen Wigands doch nicht zulässig. Weitere experimentelle Untersuchungen, besonders Analysen des Dampfes von in einer Schwefeldioxyd-Atmosphäre siedendem Schwefel und vielleicht die Ermittlung der Änderung des Gleichgewichts $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ in Flüssigkeit und Dampf mit verändertem Druck könnten diese Widersprüche aufklären.

Die Kurve Gals für den Gleichgewichtsgehalt an S_μ in der Dampfphase schneidet die Gleichgewichtskurve D E F G H für die flüssige Phase in zwei Punkten: bei 170° (etwa 19 Proz. S_μ) und bei 330° (38 Proz. S_μ), aber beide Kurven sind zu ungenau bestimmt, als daß man es wagen könnte, aus dieser Tatsache weitere Schlüsse zu ziehen.

Mechanismus und Kinetik der Umwandlung $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$. Wie besprochen, erniedrigt der unlösliche amorphe Schwefel S_μ ebenso wie ein fremder Stoff den Erstarrungspunkt seines Lösungsmittels S_λ (Gernez) und zwar, wie Smith und Holmes[87]) gefunden haben, für 1 Grammatom S_μ in 100 g S_λ um 42,5°. Diese Zahl für die atomare Schmelzpunktserniedrigung ist möglicherweise infolge der während der Analyse erfolgenden Umwandlung $S_\mu \rightleftarrows S_\lambda$ ein wenig zu groß ausgefallen. Die molekulare Schmelzpunktserniedrigung für monoklinen Schwefel läßt sich nach van't Hoff aus $\triangle = \frac{0{,}02\ T^2}{W}$, worin der Schmelzpunkt $T = 119°$ und die latente Schmelzwärme $W = 10{,}4$ g-cal für 1 g ist, zu 272 berechnen. Darnach wäre die Molekulargröße von S_μ 272 : 42 oder rund 7, oder — wenn man die Analysenfehler korrigiert — rund als S_8 anzunehmen. Andererseits liegen Gründe vor (vergl. Aronstein und Meihuizen[328]) u. a.) für den kristallinischen Schwefel S_λ auch in geschmolzenem Zustand die Molekulargröße S_8 anzunehmen. Die Umwandlung $S_\lambda \rightarrow S_\mu$ würde also ohne Dissoziation oder Assoziation, also ohne Änderung der Molekelzahl als intramolekulare Umwandlung verlaufen.

Dieser Schluß wird durch die Versuche Schaums[172]), der die Umwandlungsgeschwindigkeit durch die Gefrierpunktserniedrigung maß, und die darauf gestützten Berechnungen Wigands[100]),[101]) über die Kinetik dieser Umwandlung vollständig bestätigt. Er findet, daß die Gleichung für die Geschwindigkeit einer umkehrbaren monomolekularen Reaktion, wonach

$$dz/dt = k_1\ (c_0 - x) - k_2\ (c'_0 - x),$$

(worin c_0 und c'_0 die Anfangskonzentrationen), erfüllt ist. $(k_1 + k_2)$ ist sehr gut konstant: so sind z. B. die Mittel für je eine Versuchsreihe bei

$$121{,}4^0 \text{ für } (k_1 + k_2)/2{,}303: \begin{cases} 0{,}0252 \pm 15 \text{ Proz.} \\ 0{,}0266 \pm 14 \quad " \end{cases}$$

$$\text{bei } 131{,}1^0 \ \ldots\ldots\ldots \begin{cases} 0{,}00406 \pm 5 \quad " \\ 0{,}00413 \pm 8 \quad " \end{cases}$$

Es liegt also eine Reaktion erster Ordnung vor, die Molekulargewichte von S_μ und S_λ sind gleich groß.

Wigand erörtert auch die Möglichkeit einer Dissoziation $3\ S_8 \rightleftharpoons 4\ S_6$ als Mechanismus der Umwandlung $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$, aber die nach dieser Annahme aus Schaums Versuchen berechneten Konstanten zeigen (auch nach der Korrektur von Preuner und Schupp[176]) einen starken Gang und die Annahme, daß S_μ die Molekulargröße S_6 hat, muß fallen gelassen werden (vergl. aber auch Seite 168).

Zugleich zeigen die obigen Mittelwerte, daß auch in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit sich für je 10⁰ Temperaturerhöhung fast verdoppelt.

Absolut genommen sind die obigen Werte freilich ebensowenig definiert wie die ungefähren Messungen der Geschwindigkeit durch Smith und Carson[157]), weil der Einfluß von spurenweise stets vorhandenen Katalysatoren von Schaum nicht beachtet wurde.

Schwefeldioxyd, das in Schwefel stets vorhanden ist, wenn er kurze Zeit erhitzt wurde oder auch nur längere Zeit bei Zimmertemperatur an der Luft gelegen hat (Frankenheim[184]), Malus[155]), Moissan[6])) und Schwefelsäure, die gleichfalls häufig spurenweise im Schwefel als Verunreinigung zugegen ist, wirken sehr stark hemmend auf die Erreichung des Gleichgewichts zwischen S_λ und S_μ ein (Luca und Ubaldini[177]), Berthelot, Smith u.s.w..[166])). Diese spezifische Wirkung des Schwefeldioxyds erklärt z. B., daß für die S_μ-Gehalte siedenden Schwefels so stark abweichende Werte gefunden wurden, und macht auch die Tatsache verständlich, daß „Schwefelblumen" stets einen hohen Gehalt an unlöslichem Schwefel S_μ aufweisen. Stark hemmend wirken auch Chlorwasserstoff (Berthelot), Bromwasserstoff, die Halogene Chlor, Brom (Hannay), auch Metaphosphorsäure (Smith und Holmes[166]) und Zusatz von geringen Mengen (0,1 bis 0,3 Proz.) von Ruß, Zuckerkohle, Naphthalin, Kreosot, Terpentin, und namentlich Kampfer (Dietzenbacher und Moutier[178]),[151])) zur Schmelze. Über den Einfluß von Jod siehe S. 161 u. 172.

Dagegen wirken als positive Katalysatoren Alkalien wie $Ba(OH)_2$, KOH, Alkalicarbonate, angeblich auch Salze wie Natriumsulfat (Berthelot), manche Öle und Wachse[128]) vor allem aber sehr stark beschleunigend Ammoniak (Gal[175]), Smith und Mitarbeiter[166]),[157])) und in etwas geringerem Maße Kohlendioxyd (Malus) Schwefelwasserstoff (Berthelot) und vielleicht auch Stickstoff[166]) auf die Einstellung des Gleichgewichts $S_\mu \rightleftharpoons S_\lambda$. Leitet man eines der genannten Gase in die Schmelze ein, so erhält man, auch wenn man die Temperatur über 300⁰ treibt und das Abschrecken sehr rasch vornimmt, nach dem Erkalten doch nur sehr wenig oder gar kein S_μ neben fast reinem löslichen Schwefel S_λ, weil die Rückverwandlung mit der Abkühlung Schritt gehalten hat.

Photochemie der Umwandlung $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ in der Schmelze. Durch Belichtung wird das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\mu$ in der Schwefelschmelze zugunsten von S_μ verschoben. Es handelt sich hier um eine reversible photochemische Reaktion, bei der das Licht gegen die chemische Affinität Arbeit leistet. Im Dunkeln geht die Konzentration an S_μ schließlich wieder auf den Anfangswert zurück (Wigand[88])). Der Effekt ist nicht sehr groß, aber deut-

lich meßbar. So beträgt der Gleichgewichtsgehalt an S_μ in 100 g S_λ (gemessen durch die Gefrierpunktserniedrigung) bei 119,17° im Dunkeln 4,17 g, bei Belichtung mit zwei starken Bogenlampen 4,46 g, erhöht sich also um etwa 10 Proz.

Eigenschaften von geschmolzenem Schwefel. Die hier beschriebene moderne Theorie der Vorgänge in der Schwefelschmelze erlaubt es nun tatsächlich, den merkwürdigen Gang einer Reihe von Eigenschaften des flüssigen Schwefels mit der Temperatur und scheinbare Widersprüche früherer Arbeiten zu erklären.

Die Farbveränderung, das allmähliche Dunkelwerden des flüssigen Schwefels (zuerst von Marx[152]) beschrieben, von Horsford[178a]) eingehend untersucht), findet eine einfache Erklärung durch die Annahme, daß dem flüssigen kristallinischen Schwefel S_λ eine lichtgelbe, dem flüssigen amorphen unlöslichen Schwefel S_μ eine dunkelbraunrote Farbe zukommt. Die Lichtabsorption von geschmolzenem Schwefel, von Dale[179]) und eingehender von Wigand[180]) gemessen, ist kontinuierlich für kurzwelliges Licht bis etwa $430_{\mu\mu}$.

Die Dichte von flüssigem Schwefel, d. h. der Gleichgewichtsmischung, ist nahe dem Schmelzpunkt, also bei etwa 120°, nach Kopp[48]) 1,8026, nach Toepler[76]) 1,802, nach Arons[181]) 1,811, nach Vicentini und Omodei[57]) 1,814, bei 133° nach Rudge[182]) 1,861, bei 302,5° nach Smith[166]) 1,70 und ferner nahe dem Siedepunkt bei etwa 445° nach Smith[166]) 1,60, nach Ramsay[183]) 1,4799. Alle diese Werte leiden an der Unsicherheit, ob das Gleichgewicht in der Schmelze bereits erreicht war, und sind daher nicht sehr genau.

Der Ausdehnungskoeffizient von geschmolzenem Schwefel ist wiederholt bestimmt worden und erwies sich im Einklang mit unserer Theorie als abhängig von der Vorbehandlung (nämlich vom Schwefeldioxydgehalt) des Schwefels. Nur wenn lange genug erhitzt wird, um Schwefeldioxyd ganz zu vertreiben, oder noch besser, wenn mit Ammoniak vorbehandelter Schwefel verwendet wird (Smith und Mitarbeiter) erhält man konstante Werte. Von älteren Angaben sind die von Osann[183a]) nur qualitativ, und Devilles[184a]) Zahlenwerte (der allerdings schon fand, daß der Ausdehnungskoeffizient ein Minimum bei etwa 160° hat) kaum brauchbar. Vicentini[57]) gibt für den Ausdehnungskoeffizienten nahe dem Schmelzpunkt, bei 120° den sicher zu niedrigen Wert 0,0003540 an, und Kopp[48]) untersuchte die Ausdehnung nur zwischen 126° und 152°, in welchem Intervall er (was zu der Genauigkeit seiner sonstigen Messungen in einem auffallenden Gegensatz steht) gleichmäßige Volumzunahme bei einem Ausdehnungskoeffizienten von 0,000458 fand. Wichtig sind nur die Bestimmungen des Ausdehnungskoeffizienten geschmolzenen Schwefels durch Despretz[186]), der freilich nur das Intervall zwischen 120° und 180° untersuchte:

t	120°	130°	150°	180°
$\alpha \cdot 10^6$	622	581	454	428

und namentlich die genauen Messungen von Moitessier[170]), die seither von Pisati[153]), von Toepler[76]), und von Smith, Holmes und Hall[166]) im wesentlichen bestätigt worden sind:

t	115°	130°	150°	170°	190°	212°
$\alpha \cdot 10^6$	551	490	380	210	262	320

t	237°	262°	287°	325°	375°	420°
$\alpha \cdot 10^6$	338	356	374	401	437	469

Danach nimmt die Ausdehnung von geschmolzenem Schwefel beim Erhitzen zunächst ab, der Ausdehnungskoeffizient geht zwischen 160° und 162° (nach Smith bei 160,2°) durch ein Minimum und nimmt von da erst rasch, dann langsam bis zum Siedepunkt zu. Das erklärt sich nach unseren jetzigen Anschauungen einfach durch die Annahme, daß unlöslicher amorpher Schwefel S_μ in flüssigem Zustand dichter ist als löslicher Schwefel S_λ. Die normale Ausdehnung von S_λ allein wird durch die bei der Umwandlung in S_μ erfolgende Kontraktion mehr und mehr kompensiert und schließlich in der Nähe von 160°, wo der Gehalt an S_μ plötzlich sehr stark zunimmt, nahezu ganz aufgehoben. Von da ab macht sich aber die normale Ausdehnung von S_μ, zunächst unterstützt durch die stärkere von S_λ, geltend und überwindet dann den oberhalb 170° (Punkt G in Fig. 4) wieder schwächer werdenden Effekt der Kontraktion.

Die merkwürdige Änderung der Zähigkeit von flüssigem Schwefel mit der Temperatur ist noch viel augenfälliger und hat schon frühzeitig die Forscher auf diesem Gebiete beschäftigt (vergl. z. B. Osann[183a]), Frankenheim[184]), Deville[184a]). Die Viskosität von geschmolzenem Schwefel ist knapp oberhalb des Schmelzpunktes bei 121° etwa die 11fache der von Wasser bei 25° (Beck und Treitschke[185])), die Schmelze ist dünnflüssig, die Zähigkeit nimmt beim weiteren Erhitzen zunächst wie bei normalen Flüssigkeiten noch ab und erreicht ein Minimum, das (wenn das Erhitzen unter Bewahrung des Gleichgewichts, also langsam oder bei Gegenwart von positiven Katalysatoren vorgenommen wird) bei 159,5° liegt. (Smith und Holmes[166]), Smith und Carson[157])). Von da ab steigt die Zähigkeit wieder an und zwar sehr stark bis zu einem Maximum, das zwischen 180° (Brunhes und Dussy[154])) und 195° (Pisati[153]), Schaum[172])) liegt; hier ist der geschmolzene Schwefel sehr zähe und klebrig. Von da ab sinkt die Viskosität wieder langsam in normaler Weise: der Schwefel wird schließlich gegen seinen Siedepunkt zu wieder ganz dünnflüssig. Die folgenden von Rotinjanz[187]) gemessenen Werte für die innere Reibung der Schwefelschmelze, bezogen auf Wasser von 17° mögen diesen Gang veranschaulichen:

t°:	120°	150°	170°	180°	187°	200°	230°	250°	320°	380°	420°	440°
z :	11	8	30000	51000	52000	46000	18000	9600	1040	230	105	80

Nach den Messungen von Coleridge Farr und Macleod[187a]) welche die Methode des rotierenden Zylinders benutzten und die absolute Zähigkeit bestimmten, liegt das Minimum für gereinigten, zweimal destillierten aber nicht ganz gasfreien Schwefel bei etwa 149°, während das Maximum für gasfreien, vor Luft geschützten Schwefel etwa bei 200° liegt.

Die Deutung erhellt wieder an der Hand der Fig. 4 unter der einleuchtenden Annahme, daß der reine kristallinische Schwefel in flüssigem Zustand S_λ eine leicht bewegliche Flüssigkeit ist, daß aber flüssiger S_μ sehr zähe ist. Der normalen Abnahme der inneren Reibung mit steigender Temperatur, wie sie S_λ zunächst zeigt, gegenüber wirkt entgegen die Zunahme der Zähigkeit

durch steigenden S_μ-Gehalt. Infolge des plötzlichen starken Anwachsens der S_μ-Konzentration zwischen 159° und 170° (Kurventeil FG) beginnt bei 159,5° die zweite Tendenz zu überwiegen, die Zähigkeit steigt an und erst, wenn die Zunahme des S_μ-Gehaltes langsamer geworden ist und mit dem Überwiegen von S_μ tritt wieder der normale Gang, den S_μ für sich allein, ebenso wie alle anderen Flüssigkeiten zeigen würden, ein: Fallen der Viscosität mit steigender Temperatur. — Mit dieser Erklärung stimmt es sehr gut, daß Beck und Treitschke[185]) durch künstlich zugesetzten S_μ die Viskosität der Schmelze tatsächlich erhöhen konnten, und so deutet sich auch die Beobachtung Rotinjanz'[187]), daß Schwefel, der vorher hoch erhitzt worden war (also schon vor Beginn des Versuchs viel S_μ enthielt), ein viel niedrigeres Maximum erst bei höherer Temperatur (bei 210°) erreichte. Die kleinen Differenzen in den Angaben der verschiedenen Autoren über die genaue Temperatur des Minimums erklären sich schließlich auch dadurch, daß, wenn das Erhitzen sehr rasch oder bei Gegenwart von Schwefeldioxyd vorgenommen wird, die S_μ-Gehalte hinter den Gleichgewichtswerten zurückbleiben müssen und die Zähigkeitsänderungen erst bei höheren Temperaturen erfolgen können. Eigentümlich ist, daß nach Rotinjanz[187]) Zusatz von 0,77 Proz. Jod zum Schwefel den Maximalwert von z auf 300 herabsetzte, welcher Wert erst bei 265° erreicht wurde. Hier liegen die Verhältnisse verwickelter, da Jod das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ verschiebt.

Ganz ähnlich wie die Zähigkeit verhält sich die Oberflächenspannung von geschmolzenem Schwefel, die von Frankenheim, von Pisati[153]) (mittels der kapillaren Steighöhen), später von Capelle[188]) und von Quincke[189]) und genauer von Rudge[182]) nach der gleichen Methode und direkt nach dem Kantorschen Verfahren von Zickendraht[190]) gemessen wurde. Alle diese Bestimmungen sind nicht einwandfrei, schon weil nicht für Erreichung des Gleichgewichts in der Schmelze gesorgt wurde. Immerhin geht daraus hervor, daß die Oberflächenspannung der Schwefelschmelze, die bei 133° nach Rudge 11,56 ist, beim Erhitzen zunächst wie bei normalen Flüssigkeiten sinkt (nach Capelle angeblich bis 142° langsam, von da bis 160° rascher) und schließlich bei etwa 157° ein Minimum von $\alpha =$ etwa 5,6 mg/mm erreicht, dann wieder ansteigt bis zu einem Maximum bei etwa 171° ($\alpha = 8$ bis 12 mg/mm) und wieder langsam sinkt. Offenbar ist wieder die Oberflächenspannung von S_μ bedeutend größer als die von S_λ und die Wirkung des plötzlichen großen Anwachsens des S_μ-Gehaltes in der Nähe von 160° lagert sich über die normale Abnahme der Oberflächenspannung bis, sobald die Abflachung der Gleichgewichtskurve überwunden ist, wieder diese Abnahme überwiegt.

Die beim Erhitzen von geschmolzenem Schwefel häufig beobachtete Wärmeabsorption bei verschiedenen Punkten („Haltepunkte" des Thermometers) ist wohl in den meisten Fällen auf ungenügende Rührung und daher ungleiche Wärmeverteilung in der viskosen Flüssigkeit zurückzuführen. Von diesen „Haltepunkten"[152]),[184]),[184a]),[190]) hat sich nur der bei etwa 160° als reproduzierbar erwiesen (Deville[184a]), Foussereau[227]), Schaum[172]), Smith und Holmes[161]), Hoffmann und Rothe[156]), Smith und Carson[157]); das Stehenbleiben oder vielmehr langsame Ansteigen des in die Schmelze eintauchenden Thermometers bei etwa 160° erklärt sich leicht durch die gerade in diesem Temperaturgebiet auftretende stärkere Umwandlung von S_λ in S_μ, welche Wärme absorbiert. Damit stimmt es auch überein, daß bei

Gegenwart des hemmenden Katalysators SO_2 der Effekt erst bei höherer Temperatur, bei 165—167°, eintritt, bei sehr langsamem Erhitzen aber gar nicht.

Die Werte der spezifischen Wärme von geschmolzenem Schwefel, die Dussy[154]) zwischen 160 und 264° an einem Präparat gemessen hat, das er durch Erhitzen bei 160° völlig in S_μ übergeführt zu haben glaubte, sind nicht nur wegen der ungewissen Zusammensetzung der Schmelze, sondern auch wegen der in seinen Zahlenwerten offenbar mitenthaltenen Umwandlungswärmen von $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ sehr unsicher. Er fand die mittlere spezifische Wärme zwischen

	160—201°	160—232,8°	160—264°	201—232,8°	232,8—264°
c =	0,279	0,300	0,300	0,331	0,324.

Theoretisch müßte man für die reine spezifische Wärme eine Abnahme mit steigender Temperatur vermuten, weil c für S_μ viel kleiner ist als für S_λ. Vertrauenerweckender sind die Werte von Person[93]), der für geschmolzenen Schwefel, der vorher nicht erhitzt worden war,

zwischen 119,3° und 146,6° c = 0,2346

findet, und von Classen[190b]), der in guter Übereinstimmung damit für wenig erhitzten Schwefel

zwischen 116—136° c = 0,231,

für solchen dagegen, der schon lange auf hohe Temperatur erhitzt worden war (daher mehr S_μ enthalten sollte) merkwürdigerweise einen höheren Wert, nämlich im gleichen Intervall c = 0,241 findet. Abweichend von allen diesen Werten fand Iitaka[190a]) bei 119° 0,199. Es scheint hiernach der endgültige Wert noch nicht mit Sicherheit festzustehen.

Die elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Schwefel ist sehr gering, wenn der Schwefel rein ist. Der spezifische Widerstand ist bei 130° von der Größenordnung $2 \cdot 10^{10}$ Ohm, nimmt ab bis zu einem Minimum bei etwa 150°, steigt dann stark, hat bei 170° ein Maximum und fällt langsam bis zum Siedepunkt auf etwa 10^6 Ohm/cm³ (Threlfall, Brearley und Allen[44]), Duter[191]), Monckman[226]), Adam[192]), Wigand[193]),[100]). Daß diese Kurve eine ähnliche Faltenform hat wie die der Oberflächenspannung und der Viskosität, würde dafür sprechen, daß ähnliche Gründe dafür vorliegen, daß also etwa S_μ wesentlich besser leitet als S_λ (vgl. jedoch[14]),[227]),[226]) u. a.). Nach Wigands eingehenden Untersuchungen haben nun weder reiner S_λ, noch reiner S_μ eine wesentliche Leitfähigkeit; die gewöhnlich beobachtete Leitfähigkeit des geschmolzenen Schwefels soll vielmehr elektrolytischer Natur und auf unvermeidliche Spuren von Verunreinigungen (SO_2 und andere Gase) zurückzuführen sein, der eigentliche Gang mit der Temperatur aber eine sekundäre Folge der Maxima und Minima der inneren Reibung sein. Dies schließt Wigand vor allem daraus, daß im Gegensatz zu Behauptungen älterer Abhandlungen die Leitfähigkeit des geschmolzenen Schwefels durch Belichtung sich nicht beeinflussen ließ. Da Licht das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ verschiebt (s. S. 169), so soll das Ausbleiben des Effekts nach Wigands Ansicht für seine Auffassung sprechen, wonach die Änderung der Leitfähigkeit mit dem S_μ-Gehalt nur eine sekundäre Folge der Viskositätsänderungen in der Flüssigkeit ist. Uns scheint dieser Schluß nicht bindend, da ja die Gleichgewichtsverschiebung durch Belichtung auch die Zunahme der Viskosität und demnach Abnahme der Leitfähigkeit hätte bedingen müssen; wahrscheinlich

ist vielmehr die Wirkung zu gering, um auf diesem Wege beobachtet zu werden.

Der amorphe „unlösliche" Schwefel S_μ ist nach dem Vorgehenden als besondere Modifikation des Schwefels zu behandeln. Die Bildung durch Abschrecken von Schwefelschmelzen oder Schwefeldampf ist bereits eingehend besprochen worden, ebenso die Tatsache, daß man auf diese Weise nur Gemische mit S_λ, die unter den günstigsten Umständen höchstens 80—85 Proz. S_μ enthalten, gewinnen kann. Durch Extraktion des S_λ mit Schwefelkohlenstoff erhält man aus diesen Gemengen als Rückstand S_μ, aber kaum ganz rein, da er ja von selbst bei gewöhnlicher Temperatur in S_λ übergeht. Immerhin ist dieser Weg zur Darstellung von reinem amorphen unlöslichen Schwefel besser als die Fällung aus Lösungen, da der Schwefel bei der Darstellung auf nassem Wege stets geringe Mengen fremder Stoffe aus der Lösung adsorbiert.

Bildung von S_μ auf nassem Wege. Bei allen Reaktionen in wässerigen Lösungen, bei denen Schwefel ausgeschieden wird, entsteht wahrscheinlich zunächst nur S_μ, der aber bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist und sich bei Abwesenheit von hemmenden Katalysatoren oder in Gegenwart von positiven Katalysatoren allmählich in S_λ umwandelt. Man erhält also in der Regel ein Gemisch von S_μ und S_λ. Bei der Fällung entsteht häufig erst wohl eine Lösung von Schwefel in Wasser (Biltz und Gal[143]), die rasch opaleszierend wird und in eine gelbe Emulsion übergeht, deren Tröpfchen sich oft bei größerer Konzentration zu einer zähen plastischen Masse (Gemisch von S_λ und S_μ) vereinigen; diese erhärtet dann langsam, indem S_λ zu rhombischem Schwefel kristallisiert und der restliche zählflüssige amorphe unlösliche Schwefel S_μ zunächst in unterkühlten festen S_μ und dann sehr langsam (besonders bei Luftzutritt, also bei Anwesenheit von Spuren von SO_2), in S_λ sich umwandelt. Die wichtigsten, die Umwandlung in S_λ bei gewöhnlicher Temperatur hemmenden Katalysatoren sind, wie oben (S. 169) erwähnt, Säuren (wie H_2SO_4, HCl, HNO_3), Säureanhydride, wie SO_2 und die Halogene; die besten positiven Katalysatoren sind Ammoniak und Alkalien. Demgemäß wird man bei Fällung von Schwefel aus Lösungen dann einen hohen Anteil an unlöslichem Schwefel zu erwarten haben, wenn die Säurekonzentration im Augenblick des Freiwerdens des Schwefels eine große ist. Besonders sorgfältig ist die Bildung von amorphem unlöslichen Schwefel bei der Zersetzung von Thiosulfat durch Säuren von Fritzsche[128]), Weber[197]), Rathke[194]),[195]) und Selmi[196]), später von Smith und Brownlee[74]) untersucht worden. Bei bestimmter Thiosulfatkonzentration war der S_μ-Gehalt in dem Reaktionsprodukt direkt proportional der anfänglichen Säurekonzentration (verglichen wurden Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure), stieg aber etwas rascher als die Wasserstoffionenkonzentration. Für gleiche [H·] wirkten am stärksten hemmend auf die Umwandlung des S_μ in S_λ in der Lösung Salzsäure, dann Schwefelsäure, schließlich Phosphorsäure, während Essigsäure praktisch gar keinen unlöslichen Schwefel gibt. Smith und Brownlee erhielten z. B. bei Zusatz von 6 n - HCl zu 6 n - Thiosulfatlösung bei 0^0 75 Proz. S_μ, unter günstigen Umständen und bei raschem Arbeiten bis zu 96 Proz. S_μ, wodurch die Hypothese, daß bei der Fällung im ersten Augenblick stets 100 Proz. S entstehen, stark gestützt wird. Es wäre denkbar, daß die Gegenwart von S_λ selbst auf die Umwandlung beschleunigend einwirkt, und so würde es sich

erklären, daß in der Regel nur viel geringere Ausbeuten an unlöslichem Schwefel erhalten werden.

Amorpher unlöslicher Schwefel entsteht neben mehr oder weniger S_λ auch bei der Zersetzung einer wässerigen Lösung von Schwefelchlorid (die erste Darstellung des amorphen Schwefels auf nassem Wege durch Fordos und Gélis[198]), vgl. auch [199]),[194])), ferner bei der Oxydation von Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung durch Schwefeldioxyd[198]),[177]),[200]),[201]) [74]), oder durch andere Stoffe wie Salpetersäure[201a]),[196]),[202]), Chlor oder Jod, während bei der langsamen freiwilligen Oxydation von reinem Schwefelwasserstoffwasser durch den Sauerstoff der Luft fast nur löslicher kristallinischer Schwefel entsteht. Auch bei der Zersetzung von Polysulfiden durch Säuren entsteht, solange nicht die Säure in starkem Überschuß vorhanden ist, fast nur löslicher weißer Schwefel[168]),[203]),[204]), der zwar rasch zu rhombischem Schwefel kristallisiert, aber wegen seiner weißen Farbe früher irrtümlich als besondere Modifikation angesprochen wurde (vgl. Iddings).

Wird die Fällung des Schwefels durch eine dieser Reaktionen in der Wärme vorgenommen, so ist natürlich die Ausbeute an unlöslichem Schwefel viel geringer, weil die Umwandlung von $S_\mu \rightarrow S_\lambda$ bei höherer Temperatur viel rascher erfolgt.

Bildung von S_μ durch Belichtung aus Lösungen von S_α. Lallemand[206]) und später Berthelot[205]) haben beobachtet, daß durch die violetten und ultravioletten Sonnenstrahlen eine Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff getrübt wird. Rankine[207]) hat diesen Einfluß des Lichtes quantitativ untersucht und festgestellt, daß es sich wie bei dem gleichen Vorgang in der Schwefelschmelze um eine vollständig reversible photochemische Reaktion

$$S_\lambda \underset{\text{dunkel}}{\overset{\text{Licht}}{\rightleftarrows}} S_\mu$$

handelt. Der bei Belichtung zuerst kolloidal in ultramikroskopischen Teilchen gebildete unlösliche S_μ koaguliert bei größeren Konzentrationen zu Flocken, die sich aber im Dunkeln wieder langsam in den stabilen löslichen S_λ zurückverwandeln. Im Licht ist also offenbar S_μ bei gewöhnlicher Temperatur die stationär-stabilere Modifikation. Selbst bei stärkster Belichtung mit ultravioletten Strahlen wird aber das stationäre Lichtgleichgewicht in der Lösung nur äußerst langsam erreicht (Wigand[180])). Die Natur des Lösungsmittels hat dabei einen wesentlichen Einfluß, der sich (geprüft wurden von Wigand Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol) so definieren läßt: die bei gleicher Konzentration an S_λ vom gleichen Lichtquantum gefällte Menge S_μ ist ungefähr proportional der Lösungswärme von Schwefel in dem betreffenden Lösungsmittel. Bei höherer Temperatur ist stärkere Belichtung notwendig, um denselben Effekt zu erzielen. Dies kann man mit Wigand dadurch deuten, daß der Temperaturkoeffizient der Lichtreaktion, wie der der meisten photochemischen Reaktionen, viel geringer ist als der normale Temperaturkoeffizient der Rückumwandlung $S_\mu — S_\lambda$.

Die Arbeit, die das Licht bei der Fällung von S_μ aus einer Lösung von S_λ durch Verschieben des Gleichgewichts gegen die chemische Affinität leistet, ist offenbar gegeben durch die Summe der Umwandlungswärmen von S_μ in

festen rhombischen Schwefel und dessen Lösungswärme. Die Wärmetönung der Umwandlung S_μ (fest) $\rightarrow$ S_α (fest) bei gewöhnlicher Temperatur ist nach S. 178 $= + 28{,}4$ cal für 1 g Schwefel, die Lösungswärme von S_α in Schwefelkohlenstoff ist $- 12{,}3$ cal für 1 g (S. 195). Mithin beträgt die Umwandlungsarbeit, die das Licht leistet, für 1 g Schwefel 16,1 cal für Schwefelkohlenstoff, 8,6 cal für Tetrachlorkohlenstoff und 6,5 cal für Fällung aus Benzollösung. Den Ausnutzungsfaktor der Strahlungsenergie berechnet Wigand bei seinen Versuchen zu 0,24 Proz.

Eigenschaften des festen S_μ. Der amorphe unlösliche Schwefel stellt in festem Zustande eine unterkühlte Flüssigkeit dar und bildet ein gelbes Pulver oder spröde Stücke. Es scheint, daß nur den Gemischen mit S_λ die Eigenschaft zukommt, langsam zu erhärten, während reiner S_μ rasch aus dem flüssigen in den festen Zustand übergehen würde. Ganz rein ist aber S_μ wohl nur selten dargestellt worden, und die Angaben für die physikalischen Eigenschaften beziehen sich zumeist auf Gemische mit mehr oder weniger S_λ.

Dichte. Die älteren Bestimmungen der Dichte von sogenannten weichem oder plastischem Schwefel (S_λ — S_μ - Gemenge)[183a]), [51]), [116]), [174]), [207a]), [114]), [195]), [184]), [208]) sind wegen der mangelnden Definition dieser Gemische wertlos. Für die Dichte von ziemlich reinem, festem unlöslichen Schwefel fand Spring[54]) in einer früheren Arbeit den sicher viel zu hohen Wert 1,96 (bei 0°), später bei 16° für pulverförmigen S_μ 1,869, Petersen[209]) 1,87, Wigand[210]) 1,892. Bei Zimmertemperatur ist also die Dichte von S_μ im Mittel 1,88. Bei etwa 45° soll nach Töpler[76]) die Dichte 1,85 sein.

Die Ausdehnung ist noch schwieriger zu bestimmen, weil bei höherer Temperatur S_μ sich sehr rasch in S_λ (oder in S_α) umwandelt. Die Angaben von Russsner[61]) (zwischen 20° und 65°) und von Töpler[76]) zwischen 0° und 40°) beziehen sich auf undefinierte Gemische. Dasselbe gilt für die an sich genauen Messungen Schichilones[208]) zwischen 0° und 100°, aus denen immerhin hervorgeht, daß der Ausdehnungskoeffizient für solche Gemische zwischen 70° und 80° scheinbar durch ein Minimum geht und erst oberhalb 90° stark ansteigt. Nach Spring[54]) sind die spezifischen Volumina von unlöslichem Schwefel bei

t	0°	20°	40°	60°	80°	100°
v	1	1,002872	1,005522	1,003545	0,999641	0,995336

Es trat also von 43° an Kontraktion ein, was Spring ganz richtig auf die Bildung von S_α (über S_λ) zurückführt.

Die spezifische Wärme von festem unlöslichen Schwefel S_μ ist kleiner als die von S_λ. Es ist nach Wigand[67]) die mittlere spezifische Wärme c zwischen 0° und 53,46° 0,1902.

Hier sei noch eine Bemerkung bezüglich des Verhaltens von S_μ gegenüber Lösungsmitteln eingeschaltet. Solange man an das Vorhandensein eines Umwandlungspunktes zwischen zwei isomeren Formen im geschmolzenen Schwefel glaubte, war es auffallend, daß S_μ, der doch bei gewöhnlicher Temperatur freiwillig in S_λ übergeht, also die größere freie Energie hat, nicht löslicher ist als S_λ. Ostwald versuchte dies als Zeitphänomen zu erklären. Es liegt aber gar kein Widerspruch vor. Theoretisch müßte nur dann S_μ löslicher sein als S_λ, wenn die beiden Formen in geschmolzenem und in gelöstem

Zustand identisch wären, aber nicht im vorliegenden Falle einer dynamischen Isomerie, bei der sich für jede Temperatur zwischen zwei verschiedenen Stoffen ein Gleichgewicht einstellt (Schaum[172]). Daß S_μ in Schwefelkohlenstoff und in Tetrachlorkohlenstoff tatsächlich praktisch unlöslich ist, und daß gegenteilige Beobachtungen von Smith und Holmes[87] nur auf teilweiser Umwandlung des S_μ beim Kontakt mit dem Lösungsmittel und vielleicht auch zum Teil darauf beruhen daß sehr geringe Mengen (bei einer Reihe von Versuchen 0,1 Proz.) von S_μ kolloidal in Lösung gehen, hat Wigand[100],[89] einwandfrei nachgewiesen. Auch in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln für Schwefel ist S_μ praktisch unlöslich: die einzige Ausnahme scheint Triphenylmethan zu sein (s. S. 197, Smith und Holmes[166]). Ein weiteres Lösungsmittel für S_μ ist der flüssige lösliche S_λ.

Umwandlung von festem S_μ. Amorpher unlöslicher Schwefel S_μ ist bei gewöhnlicher Temperatur instabil und wandelt sich langsam in S_λ um, der wieder (vielleicht über S_β) in rhombischen Schwefel S_α übergeht. Die Umwandlung erfolgt unter normalen Verhältnissen sehr langsam und dauert oft jahrelang (Frankenheim[137], Marchand und Scherer[51], Fritzsche[128], Deville[116],[117] Berthelot[203]). So fand Wigand[210], daß in einem sehr reinen Präparat an einem Tag nur etwa 0,2 Proz. S_μ in S_λ umgewandelt wurden. Bei höherer Temperatur erfolgt die Umwandlung viel rascher, bei etwa 100° in ganz kurzer Zeit[150],[134],[117]. Eine Reihe von fremden Stoffen wirken in Berührung mit S_μ katalysierend auf diese Umwandlung. Es sind dieselben, die schon S. 169 genannt wurden, aber — wie es scheint — erhöht auch die Gegenwart von S_λ selbst die Umwandlungsgeschwindigkeit. Auch Kontakt mit Schwefelkohlenstoff[117],[211] und besonders mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff wirken in gleichem Sinne[203]. Daß Wasser die Umwandlung verzögern soll[198],[128],[174], ist unwahrscheinlich.

Belichtung (Daguin[212a], Pougnet[212]) und hoher Druck wirken gleichsam auslösend auf die Umwandlung von instabilem S_μ in löslichen S_λ, wie schon Threlfall, Brearley und Allen[44] gefunden haben. So konnte auch Spring[54] bei 13° durch Druck von 8000 Atm. 4 Proz. des vorhandenen S_μ in rhombischen Schwefel momentan überführen.

Genaue Messungen der Umwandlungsgeschwindigkeit von festem S_μ sind wohl wegen der Übereinanderlagerung verschiedener Effekte schwierig. Die von Kastle und Kelley[213] aus der Kontraktion ermittelten Werte für diese Geschwindigkeit erscheinen, da die Arbeit von falschen Voraussetzungen ausgeht, wertlos. Das zunächst beim Abschrecken erhaltene Gemisch von S_λ und S_μ ist ja bei gewöhnlicher Temperatur weich und „plastisch" und erhärtet erst nach und nach[131],[67]. Wahrscheinlich ist die Plastizität dieser unterkühlten Lösung von S_λ und S_μ ineinander von dem Gehalt an S_μ in gesetzmäßiger Weise abhängig, aber genauere Untersuchungen darüber fehlen noch. Durch Abkühlen bis zu Temperaturen von —80°[84] oder —170°[74],[67] werden die S_λ — S_μ - Mischungen sofort hart und fest, aber wieder auf Zimmertemperatur gebracht, kehren sie in ihren früheren Zustand zurück.

Wigand[210],[67] hat nach der Mischungsregel aus der Dichte und Wärmekapazität eines Gemisches von 49 Proz. S_μ und 51 Proz. S_λ und den obigen Werten für reinen S_μ die Dichte und das spezifische Gewicht von reinem S_μ - freien S_λ — also der unterkühlten Schmelze von kristallinischem Schwefel berechnet, und zwar die Dichte zu 1,864, die spezifische Wärme zwischen 0° und 50° zu 0,2483. Die Dichte ist also geringer als die von S_μ, und dem entspricht die größere spezifische Wärme.

Thermodynamik der Umwandlung $S_\mu \rightarrow S_\lambda$. Daß bei der Umwandlung von festem S_μ in löslichen S_λ Wärme frei wird, ist schon lange bekannt gewesen (Brodie[84]), Marchand und Scherer[51]), Marchand[214])). Darauf beruht auch die merkwürdige Erscheinung (Regnault[215]), daß S_μ in einem Luftbad von 95° sich selbst höher erhitzt, und zwar bis auf 110°, worauf dann seine Temperatur langsam wieder auf die des Bades fällt. Die Wärmetönung der Umwandlung, die bei 95° ziemlich stürmisch erfolgt, erhöht die eigene Temperatur des Schwefels, aber nur bis zum Punkte K der Fig. 4 (S. 163), wo das Schmelzen des Gemenges wieder Wärme absorbieren würde (vgl. auch Weber[216])).

Quantitativ hat Thomsen die Wärmetönung der Umwandlung von „weichem" amorphem Schwefel in rhombischen aus der Differenz der Bildungswärmen von Schwefelwasserstoff zu 2010 cal für 1 Grammatom Schwefel gefunden, eine Zahl, die als Differenz zweier sehr großer Zahlen und wegen der schlechten Definition des „weichen amorphen Schwefels" sehr ungenau ist. Petersen[218]) hat die Differenz der Reaktionswärmen von unlöslichem amorphen Schwefel mit Brom in Thomsens Laboratorium zu $Q = 910 \pm 22$ cal gemessen, während v. Wartenberg[217]) aus der Differenz der Bildungswärmen von Kupfersulfid aus S_μ und S_α $Q = 720 \pm 190$ cal berechnet. Gibt man dem höheren Wert den Vorzug (s. auch v. Wartenberg), so beträgt die Wärmetönung $S_\mu \rightarrow S_\alpha$ bei gewöhnlicher Temperatur $Q = 910$ cal für 1 Grammatom, $q = 28{,}4$ cal für 1 g.

Zieht man hiervon die Erstarrungswärme von S_λ zu monoklinem Schwefel, die bei 119° 10,4 cal (S. 155), daher unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen bei Zimmertemperatur $S_\lambda \rightarrow S_\beta = 8{,}9$ cal beträgt, und die Umwandlungswärme $S_\beta \rightarrow S_\alpha = 2{,}4$ cal, zusammen also $S_\lambda \rightarrow S_\alpha = 11{,}3$ cal ab*), so ergibt sich die gesuchte Umwandlungswärme $S_\mu \rightarrow S_\lambda$, $q = 17{,}1$ cal für 1 g Schwefel.

Berthelot[205],[219]) hat versucht, diese Zahl trotz der Schwierigkeiten direkt zu bestimmen, indem er durch Zusatz einer alkoholischen Schwefelwasserstofflösung die Umwandlung beschleunigte. Er erhielt 2,7 cal, einen sicherlich viel zu niedrigen Wert

Alle diese Werte gelten für Zimmertemperatur. Bei höheren Temperaturen hat Wigand[101],[88]) die Wärmetönung der Reaktion $S_\lambda \rightarrow S_\mu$ nach der Reaktionsisochore aus den von ihm (unter der Annahme, daß die beiden Molekelgrößen S_8 sind) berechneten Gleichgewichtskonstanten ermittelt.

Er findet: für:

t	k	Umwandlungswärme für 1 Mol S_8
117,10°	0,00398	$Q_{118,3°} = -7189$
119,58°	0,00422	
121,4°	0,00454	$Q_{126,3°} = -6000$
131,1°	0,00546	
140,6°	0,00625	$Q_{135,9°} = -4700$

*) Berthelot[205]) hat diese Wärmetönung auch aus der Differenz der Lösungswärme von S_λ und S_α in Schwefelkohlenstoff (— 15,4 und — 12,8) zu — 2,6 cal bestimmen wollen, also eine Wärmeabsorption gefunden. Wigand[180]) hat festgestellt, daß die richtigen Werte für die Lösungswärme von S_α — 12,3, von S_λ aber — 1,0 g cal sind, somit ihre Differenz + 11,3 cal, in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem hier berechneten Wert.

Da die spezifische Wärme von S_μ kleiner ist als die von S_λ, so muß Q mit steigender Temperatur abnehmen, aber der starke Gang von Q dürfte doch hauptsächlich auf Versuchsfehlern beruhen, so daß wir berechtigt sind, den Mittelwert

$$Q_{126} = -5960 \text{ cal für 1 Mol } S_8$$

oder

$$q = -23{,}3 \text{ für 1 g}$$

zu bilden.

Dieser Wert für 126° läßt sich mit den für Zimmertemperatur bestimmten nicht ohne weiteres vergleichen, scheint aber doch jedenfalls zu hoch zu sein, was auf Versuchsfehlern oder möglicherweise auf der Ungültigkeit der Voraussetzungen Wigands betreffend die Molekulargrößen von S_μ und S_λ beruhen könnte.

S_π. Zur Auffindung einer neuen Molekelart des Schwefels in gelöstem bzw. geschmolzenem und amorphem Zustande, der er die Bezeichnung S_π beilegte, gelangte Aten[218a]) durch Studium der eigentümlichen von Aronstein und Meihuizen[218d]) beobachteten Erscheinung, daß eine Lösung von S in S_2Cl_2 die bei einer bestimmten Temperatur an Schwefel gesättigt ist, nicht mehr gesättigt ist, nachdem dieselbe auf 170° erwärmt worden ist. Eine solche Löslichkeitserhöhung könnte dadurch zustande kommen, daß der gelöste Schwefel sich mit dem Lösungsmittel verbindet oder daß das Lösungsmittel durch Erwärmen z. T. in eine andere Molekelart übergeht oder schließlich dadurch, daß der gelöste Schwefel eine andere Molekelgröße annimmt. Es gelang Aten nachzuweisen, daß die zuletzt erwähnte Möglichkeit tatsächlich die Ursache der Löslichkeitsänderung ist. Da die Umwandlung des ursprünglich gelösten Schwefels in S_π zwar bei höheren Temperaturen sehr rasch (bei 170° schätzungsweise in 3 Sek., bei 100° in 1,5 Std.), bei Zimmertemperatur aber sehr langsam vor sich geht, so müssen nach Aten S_2Cl_2 und S bei 25° über ein Jahr lang in Berühung miteinander sein, damit sich eine gesättigte Lösung bildet.

Durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung von Schwefel in S_2Cl_2 nach Erwärmen auf 100° wurde eine Molekulargröße von $S_{5,5}$ gefunden, also erheblich kleiner, als die von Beckmann[218e]) gefundene Molekulargröße S_8. Auch durch die Färbung unterscheidet sich die S_π-Lösung von der gewöhnlichen Schwefellösung, da sie um so stärker gelb gefärbt ist, je mehr S_π sie enthält.

Die Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse von Schwefel in Toluol[218b]) die in gleicher Weise von der Vorbehandlung abhängen, zeigte, daß S_π auch im festen S_λ vorhanden ist. Da sich bei —80° S_λ quantitativ aus der Lösung in Toluol abscheidet, während S_π in Lösung bleibt, so ist es möglich, letzteren allein für sich durch Verdunsten der von S_λ befreiten Lösung zu gewinnen, wobei er sich in der Regel in S_μ verwandelt. Die letzteren Beobachtungen sprechen dafür, daß die neue Varietät identisch mit der bereits 1856 von Magnus[218f]) gefundenen und als „krümlicher Schwefel" bezeichneten ist. In einer weiteren Untersuchung[218c]) hat Aten die Gleichgewichtsmengen von S_λ, S_μ und S_π in geschmolzenem Schwefel untersucht:

t	120°	130	140	160	170	180	196	220	445
% S_μ	0,1	0,3	1,3	4,1	13,3	20,4	28,6	32,2	36,9
% S_λ	96,4	95,4	93,7	89,2	80,9	73,1	65,1	62,7	59,1
% S_π	3,5	4,3	5,0	6,7	5,8	6,5	6,3	5,3	4,0

Während der Gehalt an S_μ mit zunehmender Temperatur ungefähr um den gleichen Betrag zunimmt wie der an S_λ abnimmt, besitzt die S_π-Konzentration zwischen 160 und 170° ein Maximum.

Weder in rhombischem noch in monoklinem Schwefel konnten S_μ und S_π selbst nach längerem Erwärmen auf 100° festgestellt werden, so daß sich die Anwesenheit dieser Molekülart auf den geschmolzenen, amorphen und gelösten Schwefel beschränkt.

Schwefeldampf.

Schwefeldampf verhält sich anomal; er hat keine konstante Dichte, sondern diese sinkt mit steigender Temperatur. Dumas[148]) fand 1832 nahe dem Siedepunkt D (bezogen auf Luft) = 6,5 bis 6,6, etwas später Mitscherlich D = 6,9 (berechnet für S_6 :6,58). Danach nahm man an, daß die Molekulargröße von Schwefel S_6 sei. Bineau[284]) und St. Claire-Deville und Troost[285]) fanden aber, daß bei höheren Temperaturen in der Nähe von 1000° Schwefeldampf die Dichte 2,2 bis 2,4, also die Molekulargröße S_2 hat. Man hat also im Schwefeldampf Dissoziationsvorgänge anzunehmen, Spaltung polymerer Schwefelmolekeln, die bei niederen Temperaturen beständig sind, in einfachere. Der Verlauf und Mechanismus dieser Dissoziation aber blieb lange eine Streitfrage.

Auch die Versuche, mit Hilfe der Victor Meyerschen Methode die Dampfdichte zu bestimmen, konnten nur eine grobe Annäherung für die tatsächlichen Dissoziationsverhältnisse geben, weil bei diesem Verfahren die Partialdrucke in jedem Augenblick andere und undefinierte sind, da sich das Diffusionsgefälle des Schwefeldampfs in dem indifferenten Gas nicht bestimmen läßt. So fanden nach diesem Verfahren V. Meyer[286]) nahe dem Siedepunkt die Dichte entsprechend S_6, Krause und Meyer[287]) bei 450° dagegen S_7. Biltz[288]) bei 490° D = 6,8 (S_6 = 6,58), bei 511° nur mehr 4,03, bei 606° 3,6 (vgl. auch [289, 290])). Bei noch höherer Temperatur wird die von Bineau gefundene Aufspaltung zu S_2 (D = 2,21) bestätigt: bei 1560° erhielten V. und C. Meyer[291]) D = 2,17, bei 1719° Meyer und Biltz[292]) D = 2,19. (Vgl. auch [293]).) Daß noch eine weitere Aufspaltung möglich ist, eine Dissoziation zu Schwefel-Atomen, zeigten in einer Reihe von glänzenden Versuchen Nernst[294]) der in einer Iridiumbirne nach dem V. Meyerschen Verfahren bei 1940° bis 2020° im Mittel die Dichte entsprechend $S_{1,7}$ erhielt, und v. Wartenberg[295]), der im gleichen Ofen die Schwefelmolekel bei 2070° bis zu einer mittleren Molekulargröße von 1,3 Atomen zu spalten vermochte.

Quantitativ kann der Verlauf der Dissoziation nach diesem Verfahren nicht verfolgt werden. Daß auch die durch die Dumassche Methode erhaltenen Werte der Dampfdichte für genaue Berechnungen wegen der unvermeidlichen Fehlerquellen nicht genau genug sind, hat sich erst später herausgestellt. Zunächst erhielt Biltz[288, 138]) nach diesem Verfahren für die Dissoziationsisobare bei Atmosphärendruck folgende nur auf 5—10 Proz. genaue Werte der Dichte:

t =	467,9°	480,5°	487,4°	501,7°	518°	534,4°	580,9°	606°
D =	7,9	7,5	7,3	7,0	7,0	7,0	5,5	4,7

Die richtige Deutung für die unregelmäßige Kurve, die sie ergeben[296]), fand Ramsay[297]), der zeigte, wie solcher Verlauf der Dichte zu erwarten sei, wenn höhere Schwefelmolekeln S_x zu niedrigen S_y und S_z dissoziieren.

Riecke[298]) versuchte, den Mechanismus der Dissoziation von S_8 zu S_2 unter intermediärer Bildung von S_6 zu errechnen, aber Ostwald[112]) bewies, daß für die Entscheidung die wenigen Zahlen von Biltz nicht ausreichen, sondern daß es nötig sei, durch die Aufnahme von Dissoziationsisothermen bei verschiedenen Temperaturen die Dissoziation in weitem Druckbereich zu verfolgen.

Solche Dissoziationsisothermen (vgl. auch Troost[299])) haben Biltz und Preuner[300]), Preuner[301]), Bleier und Kohn[139]) und Preuner und Schupp[280,302]) aufgenommen. Bleier und Kohn benutzten ein abgeändertes Gasverdrängungsverfahren, das gestattete, wenigstens annähernd den Partialdruck des Schwefels zu schätzen. Sie fanden z. B. folgende ausgeglichene Werte für ν, die mittlere Atomzahl in der Molekel:

p		1	2	5	10	20	30	50 mm Hg
bei	192°	7,50	—	—	—	—	—	—
„	236°	6,55	7,10	7,53	—	—	—	—
„	310°	5,35	6,00	6,50	6,79	7,10	7,26	7,37

Preuner und Schupp die sich des Ladenburgschen Quarzmanometers bedienten, brachten durch sorgfältige Messungen die Frage zu einem vorläufigen Abschluß. Ihre Ergebnisse sind aus der Figur 5 ersichtlich, in der für verschiedene Temperaturen die aus der gemessenen Dichte berechneten Werte für die mittlere Atomzahl ν in der Molekel, gegen den gemessenen Druck (unter Beschränkung auf Drucke unter 400 mm Hg) aufgetragen sind, sowie aus dem folgenden Auszug ihrer Isothermen:

300°		450°		550°		650°		850°	
p mm Hg	ν beob.	p mm	ν beob.	p mm	ν beob.	p mm	ν beob.	p mm	ν beob.
7,5	7,03	12	3,6	23	2,1	28	1,95	35,5	1,85
10,5	6,98	21	4,4	45,5	2,36	59	2,00	74	1,94
13,5	7,09	48,5	5,28	98,5	2,96	151	2,16	198	2,01
28,5	7,12	110	5,96	193	3,87	349	2,39	502	2,03
49	7,2	316	6,32	473	4,76	820	3,07	750	2,04
		530	6,59	752	5,28	1031	3,25		
		753	6,75	1045	5,54				

Die höchste Molekularstufe des Schwefels im Dampf ist jedenfalls S_8, also dieselbe wie in den Lösungen (vgl. w. u.). Die einfachste Annahme für die Dissoziation: $S_8 \rightleftarrows 4\,S_2$ gibt an der Hand des Massenwirkungsgesetzes keine Gleichgewichtskonstanten, ist also sicher unzureichend. Mit der Annahme zweier Reaktionsstufen, $S_8 \rightleftarrows 2\,S_4$ und $S_4 \rightleftarrows 2\,S_2$, stimmen die über 500° liegenden Isothermen einigermaßen überein (Schupp[302]), die niedrigen aber nicht mehr. Wir müssen also wahrscheinlich die Molekulargrößen S_8, S_6, S_4, S_2 und bei höheren Temperaturen dann auch S_1 im Schwefeldampf vermuten. Daß man auch ohne S_4 mit S_6 allein, also den Dissoziationsstufen:

$$3\,S_8 \rightleftarrows 4\,S_6;\ \text{Konstante}\ K = \frac{p_2{}^4}{p_3{}^3}$$

$$S_6 \rightleftarrows 3\,S_2;\ \text{Konstante}\ H = \frac{p_1{}^3}{p_2}$$

(p_1, p_2, p_3 die Partialdrucke der Molekelgattungen S_2, S_6, S_8) genügenden Anschluß an die gemessenen Isothermen erhält, zeigten Preuner und Schupp, denen es mittels eines Näherungsverfahrens gelang, die Konstanten K, H (und auch $L = \frac{p_3^4}{p_1}$ für $S_8 \rightleftarrows 4 S_2$) zu berechnen:

	K	H	L
250°	0,28	—	—
350°	30	0,037	0,038
450°	1000	70	2880
550°	14000	18000	11400000
650°	100000	1350000	$6930 \cdot 10^6$
850°	2000000	$9 \cdot 10^8$	$110 \cdot 10^{12}$

In der Figur 5 sind die auf Grund dieser Konstanten berechneten Isothermen voll ausgezogen und zeigen die befriedigende Annäherung an die Messungen. Die Isotherme für 850° entspricht einer geringen Dissoziation

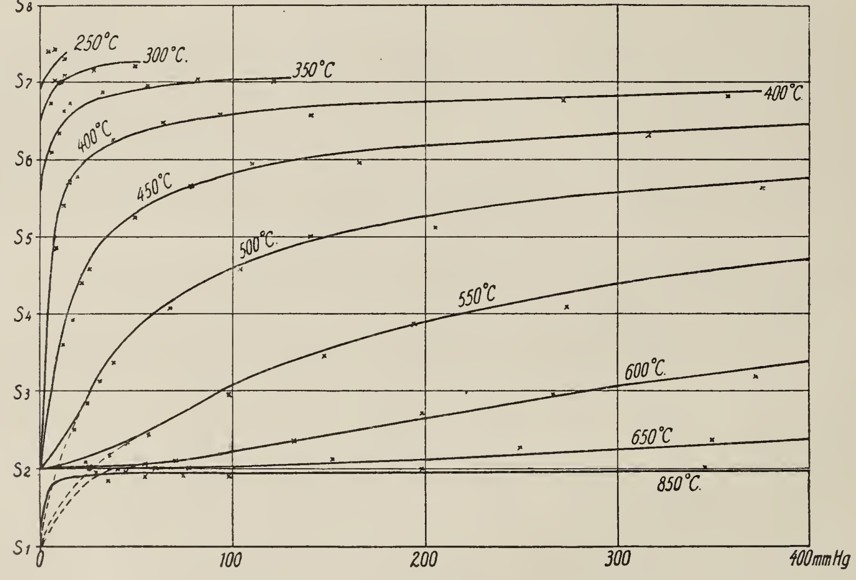


Fig. 5. Dissociationsisothermen des Schwefels nach Preuner und Schupp.

von S_2 zu S_1, und die Konzentration der anderen Molekelgattungen ist bei dieser Temperatur unter vermindertem Druck praktisch null, so daß sich für die Gleichgewichtskonstante dieser Dissoziation als roher Annäherungswert 0,25 errechnet (Schupp).

Ein zwingender Beweis dafür, daß im Schwefeldampf tatsächlich die Molekularstufen S_8, S_6, S_2 und S_1 und nur diese enthalten sind, ist natürlich durch diese Berechnungen nicht erbracht und läßt sich auf diesem indirekten Wege wohl kaum führen. Es gibt aber außer den Dichtebestimmungen noch einen Weg, um die Dissoziation des Schwefeldampfes zu verfolgen.

Schönbein[50]) hat schon beobachtet, daß Schwefeldampf mit steigender Temperatur seine Farbe verändert: beim beginnenden Sieden unter Atmosphärendruck ist er zunächst orangegelb, wird dunkler und bei 500° am

tiefsten rot, von da ab wieder lichter und z. B. bei 650° strohgelb (Howe und Hamner[303]). Gelänge es nun nachzuweisen, daß jeder Molekularstufe ein besonderes Absorptionsbereich eigentümlich ist, so böte das Studium der Lichtabsorption des Schwefeldampfes bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Drucken die Möglichkeit, direkt die Gleichgewichte zu bestimmen und die Existenz und Menge der intermediären Molekelgattungen zwischen S_8 und S_2 festzustellen. Ansätze dazu liegen bereits vor (Salet[304]) Gernez[304a])). Namentlich Graham[305]) macht es wahrscheinlich, daß den S_8-Molekeln eine Serie von Absorptionsbanden zwischen $1/\lambda = 2000$ und 2600 mit dem Maximum der Absorption bei $1/\lambda = 2500$, den S_2-Molekeln hingegen eine ganz getrennte Serie von Absorptionsbanden zwischen 2900 und 3820 mit dem Maximum bei 3750 zukommt. Über 580° tritt nach den bisherigen Versuchen, die im Laboratorium Hartleys ausgeführt wurden, keine andere Serie auf als diese beiden, von denen die letzte mit steigender Temperatur immer stärker erscheint. Daraus wäre zu schließen, daß bei und über 580° die Konzentration der intermediären Molekülgattungen sehr klein ist, was den Dichtebestimmungen widerspricht*). Ein anderer Widerspruch wurde schon weiter oben berührt (s. S. 181): Nach den Berechnungen von Preuner und Schupp müßten die Konzentrationen an S_6 im Dampf zwischen 200 und 400° und demgemäß auch in dem damit im Gleichgewicht befindlichen geschmolzenen Schwefel beträchtlich sein. Man würde also zu der Annahme gedrängt, daß die in diesem Bereich in der Schmelze neben S_λ vorhandene Modifikation S_μ identisch mit der Molekülgattung S_6 sei, während nach andersartigen Versuchen, beide in der Schwefelschmelze (und somit wohl auch im darüber befindlichen Dampf) vorhandene Schwefelarten die Molekulargröße S_8 haben.

Eine Frage, die gleichfalls noch der endgültigen Lösung harrt, ist die nach der Geschwindigkeit der Einstellung dieser Dissoziationsgleichgewichte Manche von den oben angeführten widersprechenden Beobachtungen über die Dampfdichte würden sich durch die Annahme, daß oft das Gleichgewicht bei der Bestimmung nicht erreicht wurde, erklären lassen. Aber auch die Kinetik der Bildung von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff läßt sich leichter übersehen, wenn man annimmt, daß die Dissoziation zu S_2-Molekeln relativ langsam verläuft (Bodenstein[307]) Milbauer[308]).

Weitere physikalisch-chemische Eigenschaften des Schwefels.

Bei den im folgenden zusammengefaßten Angaben ist nicht immer ersichtlich, in welcher Modifikation und in welchem Reinheitsgrade der Schwefel zur Messung verwendet wurde.

Mechanische Eigenschaften. Kristallform und Kristallstruktur der kristallisierten Formen, Dichte und Ausdehnungskoeffizient der festen und flüssigen, Zähigkeit und Oberflächenspannung der flüssigen Schwefel-Modifikationen, sowie die Dampfdichte sind schon oben (S. 142, 146, 170f, 180) besprochen.

*) Merkwürdigerweise folgern v. Wartenberg und Stafford[306]) aus der Wärmeleitfähigkeit von Schwefeldampf, bei Temperaturen unter 550° und Drucken unter 10 mm, ebenfalls, daß nur die Dissoziation $S_8 \rightarrow 4\ S_2$ besteht, halten aber diesen Schluß nicht für bündig oder endgültig.

Die Kompressibilität von festem Schwefel hat T. W. Richards[220]) zwischen 100 und 500 Atmosphären zu 12,3 10^{-6} für 1 Megabar gefunden, etwas höher, als nach seiner Theorie zu erwarten gewesen wäre.

Thermische Eigenschaften. Die spezifische Wärme der verschiedenen festen Schwefelformen und des geschmolzenen Schwefels wie auch die Umwandlungs- und Schmelzwärmen sind bereits behandelt (S. 145, 146, 151ff., 154f., 173, 176, 178).

Schwefel gehört zu den schlechten Wärmeleitern. Die Wärmeleitfähigkeit von kristallisiertem rhombischem Schwefel beträgt

	(cal/cm, grad, sec)	
nach Lees[221]) bei 33°	0,00068	
bei 69°	0,00061	
nach Hecht[222]) zwischen 20° und 200°	0,00063	
nach den sorgfältigen Messungen von Eucken[223])		
bei 35°	0,00064	(extrapoliert)
bei 0°	0,00070	
bei — 190°	0,001522	

Sie nimmt also mit steigender Temperatur ziemlich stark ab.

Der Wert von Hecht gilt für sehr alten gegossenen Schwefel, der offenbar schon in rhombischen Schwefel übergegangen war. Dasselbe Präparat hatte, unmittelbar nach dem Schmelzen nach Neumann[224]) eine Wärmeleitfähigkeit von 0,00043. Damit stimmt sehr gut überein, daß nach Eucken[223]) die Wärmeleitfähigkeit von unmittelbar vorher zum Sieden erhitztem, also stark S_μ-haltigem („plastischem") amorphem Schwefel bei 0° 0,00047, bei — 190° 0,000387 beträgt. Der amorphe Schwefel ist also ein bedeutend schlechterer Wärmeleiter als der rhombische kristallisierte. Über die Wärmeleitfähigkeit von Schwefelpulver vgl. auch Forbes[225]).

Die Schmelzpunkte, Schmelz- und Umwandlungskurven der verschiedenen kristallinischen Formen sind bereits oben ausführlich erörtert.

Der **Siedepunkt** des Schwefels bei Atmosphärendruck ist ein wichtiger thermometrischer Fixpunkt und als solcher mit viel Sorgfalt wiederholt gemessen worden. Die älteren Bestimmungen von Dumas[148]), Ramsay[183]) und anderen sind nicht als Präzisionsbestimmungen ausgeführt worden. Der Wert von Regnault[257]) 448,4° für 760 mm Druck galt lange als Standard (vergl. z. B. Ramsay und Young[258])). Es ist aber seither nachgewiesen worden, daß diese Zahl des französischen Gelehrten, dessen Messungen sonst für ganz zuverlässig erachtet wurden, wesentlich zu hoch ist. Schon Crafts[259]) fand, daß der Siedepunkt zumindest ein Grad tiefer liegt. Die neueren Präzisionsbestimmungen ergaben: (s. nebenstehende Tabelle).

Die Bestimmung von Bodenstein haben wir hier von dem Druck 764,5 mm, bei dem dieser Forscher gemessen hat, mit Hilfe der Formel von Holborn und Henning (vergl. unten) auf 760 mm Druck umgerechnet. Dieser und die übrigen Werte sind ferner nach den allgemeinen Formeln D. Berthelots auf die thermodynamische Skala, welche bei diesen Temperaturen noch bis auf etwa 0,03° mit der internationalen Wasserstoffskala zusammenfällt, umgerechnet, um den Vergleich zu ermöglichen.

Aus der angeführten Tabelle und der Bewertung der einzelnen Zahlen entsprechend ihren Unterlagen ist anzunehmen, daß die Siedetemperatur des

Schwefels unter Normalbedingungen zwischen 444,5 und 444,6° C. liegt. Es empfiehlt sich **444,5°** für den normalen Siedepunkt des Schwefels in der thermodynamischen Skala anzunehmen.

Die Abhängigkeit des Siedepunktes vom Druck ist durch die Beziehung $T_S = \frac{T_N}{1 - A \log \frac{p}{760}}$ gut darstellbar, wenn T_S die Siedetemp. beim Druck p, T_N die Siedetemp. bei Normaldruck und A ein Konstante bedeutet, deren Wert für Schwefel 0,221 ist. Diese Formel gilt, wenn das Druckgebiet nicht zu weit vom Normaldruck abliegt. (Siehe S. 187.)

Anordnungen zur Prüfung von Thermoelementen mittels des Schwefelsiedepunktes finden sich in den Handbüchern der Laboratoriumspraxis (vergl. auch Henning[269]), Burgess-Le Chatelier[270]), Rothe[264]).

Jahr	Beobachter	Thermometer	korr. Siedepunkt in der betr. Skala	Siedepunkt nach der thermodynamischen Skala
1891	Callendar und Griffiths[260])	Luftthermometer mit konst. Druck und Platinthermometer	444,53°	444,94°
1900	Bodenstein[261])	Quecksilber angeschlossen an das Luftthermometer der P. T. R.	444,4°	∾ 444,8°
1902	Chappuis[263]) Chappuis und Harker[262])	Stickstofftherm. konst. Vol. (u. Platintherm.)	444,7°	444,83°
1903	R. Rothe[264])	Quecksilber-, angeschl. an Lufttherm. der P T.R.	444,70° ±0,020°	445,11°
1908	Holborn und Henning[265])	Platintherm. und Stickstofftherm., konst. Druck	—	445,00°
1909	Eumorfopoulos[266])	Lufttherm., konst. Druck	444,55°	444,96°
1910	Callendar und Moß[267]),[268])	Lufttherm., konst. Druck	444,55°	444,96°
1911	Holborn und Henning[265]) [265b])	Helium- oder Wasserstofftherm., konst. Vol.	444,51°	444,51°
"	"	Stickstofftherm., konst. Vol.	444,43°	444,59°
1912	Day u. Sosman[262a])	Stickstofftherm., konst. Vol.	444,45°	444,58°
1913	Müller und Burgess[264])	—	—	444,6°
1914	Chappuis[263a])	Stickstofftherm., konst. Vol.	444,49°	444,63°

Die Dampfdruckkurve von Schwefel ist von Zimmertemperatur bis zu etwa 500° gemessen worden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur ist der Dampfdruck des Schwefels nicht ganz unbeträchtlich [211]), [271]), [272]), [273]), [274]), [275]). Die Bestimmungen von Regnault[257]) beginnen allerdings erst bei 390° und sind, da er stark überhitzte Dämpfe verwendet hat, nicht vollkommen zuverlässig. Man wird, wo es auf genaue Zahlen ankommt, an diesen Bestimmungen, entsprechend dem von Regnault um etwa 3° zu hoch gefundenen Siedepunkt, eine Korrektur anbringen müssen. In der folgenden Tabelle, in der diese Bestimmungen zusammen mit neueren für niedrigere Temperaturen angeführt sind, ist zunächst davon abgesehen worden.

Sowohl Gruener[277]) als auch Ruff und Graf[278]) haben in ihren fast gleichzeitig erschienenen Arbeiten die Überführungsmethode benützt, indem ein indifferentes Gas (CO_2 oder N_2) über den erhitzten Schwefel geleitet und die mitgeführte Menge S kondensiert und gewogen wurde. In beiden Fällen wurde dann der Dampfdruck unter der Annahme berechnet, daß die Mole-

Dampfdrucke von Schwefel in mm Hg.

t	Gruener[277]) —	Ruff und Graf[278])	t	Matthies[275])	Barus[276]) interpol.	Bodenstein[261])
0°	— rhomb.	<0,000015 mm	216,7°	2,1	11,2	—
		extrap.	222,4°	3,2	13,7	—
20°	0,000005 extrapol.	—	230,6°	4,48	17,5	—
40°	0,00003 extrapol.	—	234,4°	5,54	18,2	—
49,7°	—	0,000,34	237,3°	6,5.	19,0	—
50°	0,00008	—	241,8°	8,45	20,0	—
60°	0,00020	—	265,0°	20,5	27,5	—
70°	0,00047	—	306,5°	53,5	61,7	—
78,3°	—	0,0023	341,7°	105,5	128,5	—
80°	0,0012	—	352,5°	133,0	149,5	—
89°	—	0,0057	363,0°	176,0	185	—
90°	0,0026	—	374°	—	221	240
99,3°	—	0,0089	379,4°	250,1	259	—
100°	0,00745 (monoklin)	—	—	Reg-	—	—
104°	—	0,0115		nault[257])		
110°	0,0136	—	390°	272,31	312	—
110,8°	—	0,0200	393°	—	329	336
fest			400°	328,98	376	—
114,5°	—	0,0285	410°	395,20	427	443
flüssig			420°	472,11	483	—
120°	0,0339	—	427°	—	575	580
123,8°	—	0,0535	430°	560,98	563	—
131,9°	—	0,081				Holborn
132,2°	—	0,079				und Hen-
133,1°	—	0,088				ning[265])
141°	—	0,131				interpol.
147°	—	0,192	440°	663,11	682	703,5
157°	—	0,332	450°	779,89	—	815,5
162°	—	0,403	460°	912,74		
172°	—	0,629	480°	1232,70		
189,5°	—	1,38	500°	1635,32		
—	Matthies[275])	—	520°	2133,30		
211,3°	1,47	3,14	540°	2739,21		
			550°	3086,5		
			560°	3465,3		
			570°	3877,08		

kulargröße des Schwefels bei diesen Temperaturen S_8 ist, was nahe genug zutreffen dürfte. Die beiden Dampfdruckkurven differieren unterhalb 100° sehr stark; offenbar wurde bei den Versuchen von Gruener bei niedrigen Temperaturen das Sättigungsgleichgewicht beim Durchleiten nicht erreicht; eine Änderung der Durchleitungsgeschwindigkeit nur im Verhältnis von 1 : 1,5, wie sie Gruener vornahm, genügt sicherlich nicht zur Kontrolle darüber[278]). Man wird also in dem Temperaturgebiet von 50° bis 200° den Zahlen von Ruff und Graf den Vorzug geben. Die darnach gezeichnete Kurve zeigt beim Umwandlungspunkt $S_{rhomb.} \rightarrow S_{mon.}$ nicht den zu erwartenden Knick (der übrigens, wie wir aus der kleinen Umwandlungswärme schließen können, nur geringfügig sein würde), wohl aber beim natürlichen Schmelz-

punkt von monoklinem Schwefel eine deutliche Diskontinuität (allerdings bei 110° statt bei 114°). Verfolgen wir die Kurve weiter, so finden wir, daß sie zwischen 130° und 160° unregelmäßig verläuft (vielleicht wegen der Bildung von S_μ oder zu geringer Sättigungsgeschwindigkeit über dem zähen Schwefel?) sich dann aber bei 220° befriedigend an die Kurve anschließt, welche die Messungen von Matthies wiedergibt.

Matthies[275]) hat nach der Siedepunktsmethode die Dampfdrucke zwischen 211° und 380° bestimmt. Unter 4 mm sind seine Werte, wie er selbst angibt, ungenau, darüber aber offenbar zuverlässiger als die Messungen von Barus[276]), der im Gebiete des zähen Schwefels mit starken Versuchsschwierigkeiten zu kämpfen hatte*). Bei etwa 360° schließen sich die beiden Versuchsreihen gut einander an, und man kann von da ab, da gegenüber Regnaults Werten die erwähnten Bedenken herrschen, die Zahlen von Barus annehmen. Vorzüglich gliedern sich in diese die wenigen Werte ein, die Bodenstein[261]) gemessen hat.

Für den Dampfdruck in der Nähe des Siedepunktes liegen Präzisionsmessungen vor, und zwar unmittelbar am Siedepunkt von Chree[279]), wonach die einem Dampfdruck p entsprechende Temperatur

$$t = K_{p\ 760} + 0{,}090\ (p-760) + 0{,}0002\ (p-760)^2,$$

und für das größere Gebiet von 650 bis 800 mm Druck, in dem nach Holborn und Henning[265]),[265a])

$$t = 444{,}55^0 + 0{,}0908\ (p-760) - 4{,}7 \cdot 10^{-5}\ (p-760)^2$$

und nach Mueller und Burgess[264a])

$$t = 444{,}60 + 0{,}0910\,(p-760) - 4{,}9 \cdot 10^{-5}\,(p-760)^2$$

gilt (siehe auch Wright[264b]). Über $1\,^1/_4$ Atmosphären sind die Messungen von Regnault bisher noch nicht kontrolliert worden. Für Kp (760) ist nach Keyes[265c]) nach den Beobachtungen von Eumorfopoulos[266]) 444,54 zu setzen.

Hat uns somit die kritische Durchsicht der vorliegenden Dampfdruckmessungen und deren graphische Ausgleichung gezeigt, daß für aneinander anschließende Temperaturintervalle brauchbare Messungen der Dampftension des Schwefels von gewöhnlicher Temperatur bis über 500° existieren, so erscheint es wünschenswert, diese in eine Formel zusammenzufassen. Setzt man in der Näherungsformel von Nernst[280a]) für den Verlauf der Dampfdrucke von festen oder flüssigen Stoffen

$$\log P = -\frac{\lambda_0}{2{,}30\ RT} + 1{,}75\ \log T - \frac{\varepsilon}{2{,}30\ R}\,T + C$$

---

*) Die in der Tabelle unter dem Kopf „Barus" enthaltenen Werte mußten aus den Versuchszahlen von Barus graphisch interpoliert werden, denn von den von ihm selbst angeführten Interpolationsformeln ist die eine:

$$\text{(VII)}\ \log P = 20 - \frac{4379}{T} - 4{,}217\ \log T$$

(wo P der Druck in Zentimetern Hg, T die absolute Temperatur ist) unbrauchbar, die andere angeblich genauere (die auch ebenso in Handbücher wie z. B. Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl. 1906), übergegangen ist):

$$\text{(VIII)}\ \log P = 19{,}776 - 4458/T - 3{,}868\ \log T$$

offenbar durch einen Schreib- oder Druckfehler entstellt.

ε, eine aus den spezifischen Wärmen berechenbare Konstante $= 0{,}0135$ und die molekulare Verdampfungswärme von flüssigem Schwefel beim absoluten Nullpunkt $\lambda_0 = 19130$ cal, so erhalten wir dann gute Übereinstimmung mit den beobachteten Dampfdrucken, wenn wir C, die chemische Konstante für Schwefeldampf $(S_8) = 3{,}0$ einsetzen (vgl. auch S. 190).

Daß die Formel:

$$\log P = -\frac{19130}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{0{,}0135}{4{,}571} T + 3{,}0$$

in der Tat mit einiger Annäherung den Verlauf der ganzen Dampfdruckkurve, soweit sie gemessen ist, wiedergibt, und sogar (wahrscheinlich wegen der relativ geringen Schmelz- und Umwandlungswärme) ohne weitere Änderung auch unter dem Erstarrungspunkt gilt, zeigt die folgende Tabelle:

T abs.	t	P (Atm.) beob.	P (Atm.) ber.	Beob.
322,7°	49,7°	0,0000004	0,0000003	R. u. G.
351,3°	78,3°	0,0000030	0,0000033	R. u. G.
373°	100°	0,000010	0,000017	Gr.
396,8°	123,8°	0,0000703	0,0000675	R. u. G.
420°	147°	0,000252	0,000242	R. u. G.
445°	172°	0,000828	0,000827	R. u G.
484,3°	211,3°	0,004132	0,004237	R. u. G.
538°	265,0°	0,0269	0,0258	M.
614,7°	341,7°	0,0169	0,180	Bar.
647°	374°	0,315	0,346	Bo.
666°	393°	0,442	0,489	Bo.
683°	410°	0,583	0,653	Bo.
700°	427°	0;763	0,855	Bo.
753°	480°	1,622	1,790	Re.
773°	500°	2,151	2,276	Re.
823°	550°	4,061	3,856	Re.

Die Verdampfungswärme von Schwefel hat Person[280c]) kalorimetrisch bei etwa 300° durch Verdampfen eines gewogenen Schwefeltropfens auf einem erhitzten Platinblech zu 362 cal für 1 g bestimmt. Danach wäre die molekulare Verdampfungswärme bei dieser Temperatur (für die Molekulargröße S_8) 92700 cal. Dieser Wert ist ganz unwahrscheinlich hoch und sicherlich schon deshalb falsch, weil in diesem Temperaturgebiet die zunächst entstehenden S_8-Molekeln zu einem nicht unbeträchtlichen Teil zu S_6 und S_2-Molekeln dissoziieren und die Dissoziationswärmen offenbar mit in die kalorimetrische Bestimmung eingehen (Preuner[280])). Die hauptsächlichsten Fehler liegen aber wohl in der Methode selbst.

Aus den von ihnen gemessenen Siedepunktserhöhungen in flüssigem Schwefel berechnen Beckmann und Liesche[280d]) 16600 cal/Mol.

Zu zuverlässigeren Werten für die Verdampfungswärmen gelangen wir aus der Dampfdruckkurve durch Anwendung der Clausiusschen Gleichung, die in Verbindung mit den Gasgesetzen die Formel ergibt:

$\lambda = RT^2 \frac{d \ln p}{dT}$ und integriert für kleine Temperaturdifferenzen: $\lambda = 4{,}571 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{p_2}{p_1}$. Wir berechnen so die molekulare Verdampfungswärme von flüssigem Schwefel bei etwa 150° zu 18500 cal, bei 320° zu 14800 cal und für den Siedepunkt aus den sehr genauen Dampfspannungsmessungen

von Holborn und Henning im Mittel $\lambda' = 14750$ cal, während Henglein[280e]) dafür beim Siedepunkt des Schwefels 15150 cal/Mol ermittelte. Allerdings folgt der Schwefeldampf bei dem Siedepunkt sicher nicht streng den Gasgesetzen; als genauere Formel hätten wir nach Nernst[280b])

$$\lambda' = 4{,}571 \frac{T_1 \, T_2}{T_2 - T_1} (1 - p/\pi) \ln p_2/p_1$$

zu benützen (π der kritische Druck). Das Korrektionsglied $(1 - p/\pi)$ läßt sich in unseren Falle nicht auswerten; doch können wir die dadurch bedingte Korrektur auf etwa 5—10 Proz. schätzen. Wir finden demnach annähernd für die molekulare Verdampfungswärme von flüssigem Schwefel beim Siedepunkt $\lambda' = 14000$ cal.

Nach der Troutonschen Regel soll der Quotient aus der Verdampfungswärme λ' und der Siedetemperatur im absoluten Maße T_0 konstant und ungefähr 20—21, nach der von Nernst revidierten Regel aber

$$\lambda'/T_0 = 9{,}5 \log T_0 - 0{,}007 \; T_0,$$

in unserem Falle also 22 sein. Wir finden jedoch $14000/718 = 19{,}5$, also einen geringeren Wert. Es liegt nahe anzunehmen, daß sich dies dadurch erklärt, daß der flüssige Schwefel die Molekulargröße S_8 hat, und da der Dampf beim Siedepunkt schon teilweise zu S_6 und S_2 dissoziiert ist, diese Dissoziationswärme eigentlich zu λ' hinzuzufügen wäre.

Die molekulare Verdampfungswärme von festem rhombischen Schwefel zu gasförmigen S_8-Molekeln schätzen wir aus der Zunahme von $\lambda_{flüss.}$ bei abnehmender Temperatur und Addition der molekularen Umwandlungswärme $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ von 970 cal und der molekularen Schmelzwärme (2660 cal) zu etwa $\lambda_{fest} = 23000$ cal bei gew. Temperatur*).

Für thermodynamische Berechnungen ist noch die Reaktionswärme für die Verdampfung von festem (rhombischem) Schwefel zu gasförmigen S_2-Molekeln von Wichtigkeit. Diese Reaktion setzt sich zusammen aus:

$$8\,S_{fest} = S_{8\,gasf.} - \lambda_{fest}$$

und der Dissoziation

$$S_{8\,gasf.} = 4\; S_{2\,gasf.} - q$$

Für λ_{fest} haben wir 23000 cal gefunden, die Dissoziationswärme q berechnet Preuner[280]) aus seinen Dichtemessungen zu 95000 cal (vgl. S. 181), somit finden wir für die Reaktion:

$$2\,S_{fest} = S_{2\,gasf.} - 29500 \text{ cal.}$$

(Preuner berechnet mit etwas anderen Zahlen 28800 cal).

Auf ganz anderem Wege findet Koref[281]) einen Annäherungswert für diese Verdampfungswärme. Er bestimmt mit Hilfe der Reaktionsisochore für die Bildungswärme von Schwefelkohlenstoff in der Gasphase:

$$C_{amorph} + S_{2\,gasf.} = CS_{2\,gasf.} + 12500 \text{ cal.}$$

Andererseits ist nach Berthelot

$$C_{amorph} + 2\,S_{fest} = CS_{2\,gasf.} - 22100 \text{ cal} + 4000 \text{ cal.}$$

somit die Verdampfungswärme:

$$2\,S_{fest} \rightarrow S_{2\,gasf.} \text{ ca. } 34600 + 4000 \text{ cal.}$$

*) Die p-Werte von Gruener und von Ruff und Graf unterhalb 100° sind für die thermodynamische Auswertung von λ_{fest} unbrauchbar, denn sie liefern Zahlen, die zwischen 14000 und 20000 cal schwanken.

Diese Berechnung ist wegen des unsicheren Berthelotschen Wertes zweifelhaft. Aber auf analogem Wege, aus der Bildungswärme des Schwefelwasserstoffs, finden Preuner und Schupp[280] (vgl. auch [282]) 30500 cal und unabhängig davon, ebenso jedoch unter Berücksichtigung der äußeren Arbeit und des Ganges der spezifischen Wärme, Pollitzer[283]) 28500 cal. Diese Übereinstimmung ist zugleich eine schöne Bestätigung für den Preunerschen Wert der Dissoziationswärme q.

Frl. Wasjuchnowa[283a]) fand bei der Untersuchung der Dissoziation des Kupfersulfürs die Wärmetönung der Reaktion:

$$2\,Cu_2S + 2\,S_{2\,\text{gasf.}} - 4\,CuS = 41000 \text{ cal.}$$

Verbindet man diese Gleichung mit der von v. Wartenberg[40]) untersuchten Reaktion:

$$2\,Cu_2S + 2\,S_{\text{rhomb.}} - 4\,CuS = 8500 \text{ cal,}$$

so ergibt sich die Verdampfungswärme:

$$S_{2\,\text{gasf.}} - 2\,S_{\text{rhomb.}} = 32500 \text{ cal}$$

in Übereinstimmung mit den vorher gegebenen Werten.

Die chemischen Konstanten der Molekelgattungen des Schwefels. Preuner und Schupp berechnen aus dem von ihnen bestimmten Gleichgewicht $S_8 \rightleftarrows S_6 \leftrightarrows S_2$ mit Hilfe der Reaktionsisochoren die Dissoziationswärmen (ohne äußere Arbeit):

$$3\,S_8 \rightarrow 4\,S_6 \qquad Q_1 = 29000 \text{ cal}$$
$$S_6 \rightarrow 3\,S_2 \qquad Q_2 = 64000 \text{ cal,}$$

und daraus für den Zerfall

$$S_8 \rightarrow 4\,S_2 \qquad Q_3 = 95000 \text{ cal}$$

(vgl. auch S. 181).

Für den Zerfall $S_2 \rightarrow 2\,S$ erlauben die wenigen Messungen nur eine ungefähre Schätzung der Reaktionswärme. Aus der Konstanten $K = 0{,}25$ für 850° und der Gleichgewichtskonstanten bei 2000°, die wir nach den Nernst-Wartenbergschen Dichtebestimmungen[295]) zu etwa 1500 versuchsweise annehmen wollen, berechnen wir für die Spaltung in Atome einen Energieaufwand von etwa $Q_4 = 50000$ cal.

Zu einem etwas anderen Ergebnis gelangt Budde[283b]), der das Gleichgewicht der Dissoziation $S_2 \rightleftarrows 2\,S$ zwischen 1800 und 2100° untersuchte, wobei der S_2-Dampf durch vollständige Zersetzung von H_2S gewonnen war. Er fand für die Dissoziationswärme bei konstantem Volumen 120000 cal. Mit Hilfe der Nernstschen Annäherungeformel berechnete er die Wärmetönung bei Zimmertemperatur zu 98700 cal bei konstantem Druck und 103600 cal bei konstantem Volumen.

Versuchen wir nun im Anschluß an Schupp, soweit dies ohne Kenntnis der spezifischen Wärme möglich ist, das Nernstsche Wärmetheorem auf die Dissoziationsvorgänge im Schwefeldampf anzuwenden, so gibt Nernsts Näherungsformel für den Zerfall $3\,S_8 \rightarrow 4\,S_6$ die Summe der chemischen Konstanten $\Sigma\nu C = 4\,C_{S_6} - 3\,C_{S_8} = 4{,}3$ und ebenso aus dem Gang der Zerfallskonstante $S_6 \rightarrow 3\,S_2$ die Summe $\Sigma\nu C = 3\,C_{S_2} - C_{S_6} = 6{,}2$ also als Orientierungswerte der konventionellen chemischen Konstanten für die Molekelgattungen

$$\mathbf{S_8 \qquad C = 3{,}0}$$
$$\mathbf{S_6 \qquad C = 3{,}3}$$
$$\mathbf{S_2 \qquad C = 3{,}15}$$

(vgl. auch Koref[281])). Wir haben oben (S. 188) aus der Dampfdruckkurve von flüssigem Schwefel die chemische Konstante (für S_8, da wir annehmen müssen, daß beim Verdampfen zuerst S_8-Molekeln entstehen) ebenfalls zu $C_{S_8} = 3{,}0$ ermittelt.

Auf ähnlichen Wege gelangen wir zu einer Schätzung der chemischen Konstanten für Schwefelatome. Brill[309]) hat als Näherungsformel aus den Nernstschen Formeln für die absolute Temperatur T_1, bei der bei einfacher Dissoziation nach diesem Schema halbe Spaltung eintritt, wenn die Dissoziationswärme Q_4 ist, abgeleitet:

$$-\frac{Q_4}{4{,}571\,T_1} - 1{,}75\,\log T_1 = -\Sigma\nu C + \log 3 - \log P_{at}$$

Das würde $C_{S_1} = 1{,}0$ ergeben, ein Wert, der freilich noch recht unsicher ist.

Optische Eigenschaften. Die Farbe des festen, flüssigen und gasigen Schwefels in seinen verschiedenen Formen und Zuständen ist bereits oben (S. 143, 146, 158, 160f., 170) besprochen.

Lichtbrechung. Rhombische Schwefelkristalle sind in reinem Zustand stark lichtbrechend. Die Hauptbrechungszahlen entsprechend den drei optischen Achsen sind für die D-Linie nach

Schrauf[62]) bei 16° $n_\alpha = 1{,}9505$ $n_\beta = 2{,}0383$ $n_\gamma = 2{,}2405$
Cornu[228]) bei 17° $n_\alpha = 1{,}958$ $n_\beta = 2{,}038$ $n_\gamma = 2{,}240$
Schrauf[229]) bei 20° $n_\alpha = 1{,}9579$ $n_\beta = 2{,}0377$ $n_\gamma = 2{,}2452$

ferner für andere Wellenlängen nach Schrauf[62]) bei 16°:

Fraunhofersche Linie	λ ($\mu\mu$)	$n\alpha$	$n\beta$	$n\gamma$
B	687	1,93651	2,02098	2,22145
E	527	1,96425	2,05443	2,25875
H	397	2,01704	2,11721	2,32967

Für die Abhängigkeit der Lichtbrechung und Dispersion von der Temperatur fand Schrauf[229])

	Lichtart	Temperatur 8°	20°	30°
n_α	Li	1,94157	1,93975	1,93770
	Na	1,95977	1,95791	1,95600
	Tl	1,97814	1,97638	1,97428
n_β	Li	2,01937	2,01709	2,01461
	Na	2,04013	2,03770	2,02534
	Tl	2,06108	2,05865	2,05610
n_γ	Li	2,21850	2,21578	2,21293
	Na	2,24835	2,24516	2,24220
	Tl	2,27879	2,27545	2,27255

Etwas andere Werte fand später E. Schmidt[229a]), der die Untersuchung noch auf eine Reihe anderer Linien ausdehnte, ebenfalls bei 20°: (s. umstehende Tabelle).

Rubens ist es gelungen, das Brechungsvermögen von festem Schwefel bis zu relativ großen Wellenlängen ins ultrarote Gebiet zu verfolgen. Rubens und Nichols[234]) berechnen aus dem Reflexionsvermögen für

Wärmestrahlen von der Wellenlänge 23,7 μ nach der Fresnelschen Formel den Brechungsexponenten n = 1,32, Rubens und Aschkinass[235]) für Reststrahlen von Steinsalz (mittlere Wellenlänge 51,2 μ) n = 1,88.

Lichtart $\mu\mu$		n_α	n_β	n_γ
Hg	435	2,0408	—	2,3874
Cd	467	120	2,0938	380
Cd	480	039	862	236
Cd	508	1,9876	709	959
Cd	643	445	230	243
Tl	535	760	580	759
Pb	560	668	482	602
Na	589	576	379	454
Li	670	395	172	159
K	768	261	020	2,1 940

Für flüssigen Schwefel ist nicht weit über dem Schmelzpunkt, und wenn der Schwefel bei Temperaturen unter 130° geschmolzen wurde (also wenig S_μ enthielt), die Brechungszahl n_D = 1,890 (Becquerel[230])) und steigt beim Erstarren auf 1,9290 (bei etwa 114°). Nach Arons[181]) sollen diese Werte für geschmolzenen Schwefel n_D = 1,962, für festen beim Schmelzpunkt im Mittel n_D = 2,08 sein. Die Zahlen sind sehr unzuverlässig, weil der Zustand besonders des geschmolzenen Schwefels keineswegs genügend definiert war, und lassen sich daher auch z. B. für die Frage, ob die Molekularrefraktion des Schwefels beim Schmelzen konstant bleibt, nicht verwerten.

Le Roux[231]) gibt als Brechungszahl von Schwefeldampf für rotes Licht an n = 1,001629. Verläßlicher sind die Messungen von Cuthbertson nach der Interferenzmethode

λ $\mu\mu$	n nach Cuthbertson[233])	n nach Cuthbertson u. Metcalfe[232])
656,28	—	1,0010965
589,3	(D-Linie) 1,001101	1,001111
518,38	—	1,001128

Danach läßt sich die Dispersion durch die einfache Formel

$$n - 1 = 0{,}0010457\left(1 + \frac{2{,}1249}{\lambda^2 10^{10}}\right)$$

wiedergeben.

Elektrische Eigenschaften. Die elektrische Leitfähigkeit von reinem Schwefel ist ebenso wie das Wärmeleitvermögen sehr gering. Es scheint aber, daß Gegenwart geringer Mengen von amorphem Schwefel (bis zu 3 Proz.) neben rhombischem die Leitfähigkeit etwas erhöht[44]),[226]),[191]),[227]),[227a]), vgl. auch S. 173). Der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist positiv, aber nicht sehr groß. So ist z. B. nach Threlfall[44]) der spezifische Widerstand bei Zimmertemperatur in der Größenordnung von 10^{28} cgs-Einheiten bei 75° etwa $6{,}8 \cdot 10^{25}$ cgs-Einheiten oder $6\,8 \cdot 16^{16}$ Ohm·cm. Andere Forscher fanden Werte von ähnlicher Größenordnung: Foussereau[227]) bei 69° $4 \cdot 10^{15}$, Thornton[248]) bei 17° $1 \cdot 10^{18}$ und Curtis[223a]) bei 22° $1 \cdot 10^{17}$ Ohm·cm. Der spez. Widerstand des geschmolzenen Schwefels ist

bedeutend kleiner und ergibt sich nach den Messungen von Foussereau bei 115^0 zu $1 \cdot 10^{12}$, von Wigand[193]) bei 130^0 zu $2 \cdot 10^{10}$, bei 430^0 zu $1 \cdot 10^8$ von Monckmann[226]) bei 300^0 zu $3 \cdot 10^8$, bei 440^0 zu $8 \cdot 10^6$ Ohm·cm, zeigt also eine starke Abnahme mit steigender Temperatur. Angesichts der Schwierigkeit, die letzten Spuren von Verunreinigungen aus dem Schwefel zu entfernen (S. 142), ist es möglich, daß noch ein erheblicher Teil dieser geringen Leitfähigkeit solchen Beimengungen zuzuschreiben ist. Praktisch ist reiner Schwefel jedenfalls ein vollständiger Isolator.

Ein Einfluß des Lichts auf die Leitfähigkeit, wie er beim Selen auftritt, besteht hier wohl nicht. Geringe derartige Effekte, wie sie Monckman[226]) gefunden haben will, sind, wenn sie überhaupt existieren, nur auf sekundäre Einflüsse zurückzuführen (Bidwell[227a])).

Über die ebenfalls äußerst geringe elektrische Leitfähigkeit von geschmolzenem Schwefel s. oben S. 173.

Die Dielektrizitätskonstante von kristallisiertem rhombischen Schwefel, und zwar für die größte, mittlere und kleinste optische Achse ist

nach Boltzmann[236])
(für Wellenlänge $\lambda = \infty$) $\varepsilon_\alpha = 3{,}811$ $\varepsilon_\beta = 3{,}970$ $\varepsilon_\gamma = 4{,}773$
nach Borel[237])
(für Wellenlänge $\lambda = \infty$) $\varepsilon_\alpha = 3\ 67$ $\varepsilon_\beta = 3{,}86$ $\varepsilon_\gamma = 4{,}66$
nach Schmidt[238])
(für Wellenlänge $\lambda = 75$ cm) $\varepsilon_\alpha = 3{,}59$ $\varepsilon_\beta = 3{,}83$ $\varepsilon_\gamma = 4{,}62$
(vgl. auch Lebedejew[239])).

Die Maxwellsche Beziehung $n^2 = \varepsilon$ (wo n die Brechungszahl) ist in diesem Falle erfüllt. Extrapoliert man die Messungen der optischen Brechung durch Schrauf (S. 191) nach Cauchys Dispersionsformel für unendlich lange Wellen, so erhält man

$$n_\alpha^2 = 3{,}581, \quad n_\beta^2 = 3{,}856, \quad n_\gamma^2 = 4{,}580$$

	Wellenlänge in cm	ohne nähere Angabe	frisch geschmolzen	alt geschmolzen
Faraday[239a])	∞	2,24	—	—
Boltzmann[240])	∞	3,90	—	—
Gordon[241])	∞	2,58	—	—
Wüllner[242])	∞	3,04	—	—
J. J. Thomson[243])	∞	2,27	—	—
Cardani[244])	∞	3,55	—	—
Lefèvre[245])	∞	Schwefelblumen 2,7	4,1	3,7
Ficker[246])	∞	4,027	—	—
Thornton[247])	∞	4,03	—	—
v. Pirani (nach Landolt-Börnstein)	∞	„amorpher S." 3,98	4,22	—
Thornton[248])	∞	4,38	—	—
Fellinger[95])	∞	—	4,049	3,598
Lombardi[95])	∞	4,14	—	—
Graetz u. Frommer[249])	10^4 bis ∞	—	4,131	3,798
J. J. Thomson[243])	10^4	2,41	—	—
Schmidt[238])	75	„brauner amorpher S" 3,80	3,98	3,90
Lampa[250])	8	3,24	—	—
	6	4,03	—	—
	4	4,00	—	—

in sehr guter Übereinstimmung mit den Schmidtschen Werten für ε, Schwefel scheint also wenig zu anomaler Dispersion zu neigen und im Ultraroten kein Absorptionsbande zu haben. F. Schmidt bestimmte den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstanten des kristallisierten Schwefels im Gebiet von -140^0 bis $+140^0$ zu $1 \cdot 10^{-3}$.

Für die Dielektrizitätskonstante von „amorphem Schwefel" liegt eine große Reihe von Messungen vor. Da aber meistens nicht darauf geachtet wurde, daß der Zustand des geschmolzenen Schwefels gut definiert war, der Gehalt an S_μ und S_λ nicht bekannt ist, sind die Messungen (siehe Tab. S. 193) nicht vollkommen vergleichbar.

Daraus können wir im Mittel die Dielektrizitätskonstante von amorphem unterkühltem S_λ für sehr lange Wellen zu etwa 3,6 annehmen und ferner schließen, daß die Dielektrizitätskonstante von amorphem unlöslichem Schwefel S_μ höher, wohl über 4 liegen dürfte. Messungen mit gut definiertem S_λ und S_μ wären wünschenswert.

Die Dilektrizitätskonstante von flüssigem „amorphem" Schwefel hat nahe dem Siedepunkt v. Pirani[251a]) zu 3,42 bestimmt.

Magnetismus. Schwefel ist ziemlich stark diamagnetisch und steht in der Reihe der diamagnetischen Metalloide zwischen Arsen und Brom. Die magnetische Suszeptibilität $\varkappa$, bezogen auf die Volumeneinheit im Vergleich zu Luft, ist für rhombischen Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur etwa $-0{,}8 \cdot 10^{-6}$.

Es fanden für $\varkappa \cdot 10^6$: Faraday[252a]) —0,87; Becquerel[252]) —0,76; Lombardi[253]) —0,85; Wells[255]) —0,77; Königsberger[253]) für alten gefällten Schwefel —0,86; für monoklinen Schwefel —0,99; für plastischen Schwefel —0,60; ferner etwas abweichend für $\varkappa\, 10^6$ bezogen auf die Masseneinheit Curie[254]) —0,51; St. Meyer[256]) —0,431; Frivold[256b]) für Felder von 84 bis 760 Gauß zwischen —0,35 und —0,45, Honda[256d]) —0,48; Pascal[256e]) —0,49 und Owen[256c])—0,485. Es scheint danach, daß monokliner Schwefel stärker, amorpher unlöslicher Schwefel wesentlich schwächer diamagnetisch ist als rhombischer Schwefel.

Honda und Soné[256a]) haben die thermomagnetischen Eigenschaften des Schwefels untersucht.

Schwefel als Lösungsbestandteil.

Löslichkeit: Die kristallinischen Modifikationen des Schwefels sind in Wasser praktisch unlöslich oder nur zu sehr geringem Betrag löslich. (Bütschli[75]), Moissan*), in vielen organischen Flüssigkeiten dagegen leicht löslich. Die folgenden Angaben beziehen sich im allgemeinen auf rhombischen Schwefel. Aus bekannten thermodynamischen Gründen (vergl. S. 153) muß das Löslichkeitsverhältnis von rhombischem und monoklinem Schwefel bei bestimmter Temperatur für alle Lösungsmittel das gleiche sein. Brönstedt[96]) fand, daß dieses Verhältnis $L_{mon.} : L_{rhomb.}$ bei 0^0 1,28, bei $25{,}3^0$ 1,28, bei $40{,}0^0$ 1,2 ist. Beim Umwandlungspunkt wird es natürlich $= 1$ und oberhalb des Umwandlungspunktes müßte sich der rhombische Schwefel, als der weniger stabile, leichter lösen als der monokline Schwefel. Für irgendeine dazwischen liegende absolute Temperatur T kann man den Wert des Verhältnisses der Löslichkeiten L_m und L_{rh} berechnen nach der Gleichung

$$\ln \frac{L_m}{L_{rh}} = \frac{A}{T_s}\left(1 - \frac{T_s}{T}\right)$$

*) Daß der amorphe Schwefel aber in Wasser unter Umständen wirklich farblos echte, nicht kolloidale Lösungen gibt, die freilich sehr unbeständig sind und rasch in kolloidale opaleszente Lösungen übergehen, zeigten Biltz und Gahl[143]).

worin Q die Umwandlungswärme und T_s die Umwandlungstemperatur bedeuten. Aus den für rhombischen Schwefel weiter unten angegebenen Löslichkeiten kann man also leicht die für monoklinen Schwefel ableiten, wo dies erwünscht ist.

Das wichtigste Lösungsmittel für Schwefel ist **Schwefelkohlenstoff.** Nach Cossa[336]) lösen 100 Teile Schwefelkohlenstoff bei

—11°	—6°	0°	15°	18,5°	22°	38°	48,5°	55°
16,34	18,75	23,99	37,15	41,65	46,05	94,57	146,21	181,34

Teile Schwefel; nach Payen bei 16° 38,70 Teile S_α.[119]). Aus der genauen Löslichkeitskurve von festem Schwefel in Schwefelkohlenstoff nach Êtard[337]) sei folgender Auszug wiedergegeben:

Es enthalten 100 Teile der Lösung bei

—61°	—55°	—19°	—17°	—13°	—11°	—2°	+3°	+9°	+11°	+14°	+17°
3,6	4,4	10,6	11,5	12,4	13,4	17,2	19,5	23,1	23,7	25,9	27,2

+20°	+26°	+29°	+33°	+44°	+48°	+54°	+77,5°	+98°
28,11	33,4	37,8	42,2	53,2	57,5	60,4	76,4	90,1

Teile Schwefel. Erwähnt seien hier schließlich noch die Bestimmungen von Cavazzi[337a]).

Die Kurve zeigt bei +46°, dem Siedepunkt des Lösungsmittels, den erwarteten Knickpunkt. Bei tiefen Temperaturen scheint der Schwefelgehalt der gesättigten Lösung sich nur sehr langsam mit der Temperatur zu ändern, denn bei —116° fand Arctowsky[338]) 3 Proz.

Die Lösungswärme von rhombischem Schwefel in Schwefelkohlenstoff beträgt für 1 g nach Berthelot[205]) bei 18,5° etwa —12,8 cal, nach Pickering[339]) hingegen —14,7 cal, Wigand[180]) bestätigte den niedrigeren Wert —12,3 (± 0,5) cal. Die Lösungswärme von amorphem löslichen Schwefel, für die Berthelot einen theoretisch unmöglichen Wert angegeben hatte, fand Wigand[180]) zu —1,0 (± 0,4) cal. für 1 g.

Die Dichten der Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff betragen: bei 15°

p:	2	4	6	8	10	12	14	16 Proz. S
d:	1,2802	1,2901	1,2998	1,3096	1,3915	1,3297	1,3399	1,3502

p:	18	20 Proz. S
d:	1,3604	1,3709.

(Macagno[340]), Pfeiffer[341]); dortselbst auch weitere Interpolationstabellen).

Die Farbe der gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff ist gelb, die Lichtabsorption hat Wigand[180]) quantitativ bestimmt. Die Brechungsexponenten (für die D-Linie) sind nach Berghoff[342]) für

p:	0	5	10	15	20	25 Proz. S
n bei 3,5°:	1,64143	1,65153	1,66175	1,67170	1,68105	1,69073
n bei 22,7°:	1,62522	1,63668	1,64704	1,65772	1,66643	1,67564

Nach Forch[343]) sind bei 17,5° die Differenzen der Brechungsexponenten der Lösungen gegen den des reinen Schwefelkohlenstoffs in ziemlicher Übereinstimmung mit Berghoff die folgenden:

für p:	1,227	3,105	5,105	9,118	13,89	18,74	26,44 Proz.
$n_1 - n_2$:	0,00287	0,00732	0,01196	0,02182	0,03396	0,04638	0,06750

Die Dielektrizitätskonstanten solcher Lösungen hat Dewar[344]) bis zur Temperatur der flüssigen Luft verfolgt; sie nehmen mit fallender Temperatur sehr stark ab.

Die Löslichkeit von festem rhombischen Schwefel in **Benzol** (vergl. auch Cossa[336]) und Payen[119])) beträgt nach Brönstedt[96]) bei $15{,}17^0$ 1,480 g, bei $18{,}6^0$ 1,512 g, bei $19{,}29^0$ 1,692 g, bei $25{,}3^0$ 1,835 g in 100 g Lösungsmittel. Über ein größeres Temperaturintervall hat Étard zuerst die Löslichkeit bestimmt. Es enthalten 100 g Lösung bei

$+8^0$	$+10^0$	$+21^0$	$+30^0$	$+47^0$	$+65^0$	$+100^0$	$(+123^0)$	$(+127^0)$	$(+150^0)$
1,2	1,3	1,8	2,6	4,0	6,8	17,5	(31,9)	(34,0)	(36,8)

g Schwefel. Oberhalb des Schmelzpunktes von Schwefel müssen sich zwei Schichten, die Lösung von Schwefel in Benzol und die von Benzol in flüssigem Schwefel bilden, was Étard übersehen zu haben scheint.

Das System: Geschmolzener flüssiger Schwefel — Benzol enthält eigentlich drei Bestandteile: S_λ, S_μ und Benzol. Solange wir aber den Gleichgewichtszustand $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ betrachten, findet zwischen S_λ und S_μ keine Entmischung statt. Es liegt also der interessante Fall eines pseudoternären Systems vor, indem die im Gleichgewicht befindliche Mischung $S_\lambda + S_\mu$ als einfache Komponente neben Benzol auftritt (Kruyt[47])). Wir können in solchem System die Existenz einer „oberen" und einer bei höheren Temperaturen liegenden „unteren" Mischungsgrenze voraussehen, zwischen denen die beiden Flüssigkeiten: geschmolzener Schwefel und Benzol, gegenseitig unbeschränkt mischbar sind.

Die obere Mischungsgrenze hat Alexejew[345]) bestimmt. Wir finden durch Umrechnung aus seinen Zahlen folgenden Gehalt an Schwefel in 100 g gesättigter Lösung:

Temperatur:	86^0	102^0	120^0	128^0	151^0	156^0	159^0	160^0	$162{,}5^0$	
Benzolschicht:	21,5	26,3	32,2	35,08	47,8	—	—	55,7	—	Proz. S
Schwefelschicht:	—	(91,5)	88,2	—	—	87,1	75,8	—	67,7	Proz. S

Kruyt[47]) ist es gelungen, bei höheren Temperaturen auch die Mischungsgrenze zu realisieren, oberhalb der wieder Entmischung eintritt. Er findet für einen Gehalt der gesättigten Lösung

an Benzol:	16,6	18,6	20,2	25,5	32,8	44,8	58,5 Proz.
1. Mischungsgrenze:	131^0	138^0	141^0	157^0	—	158^0	146^0
2. Mischungsgrenze:	(über 272^0)	(über 246^0)	230^0	226^0	227^0	230^0	247^0

Nahe der kritischen Mischungstemperatur zeigt sich hier sehr schön das Phänomen der Entmischungsfluoreszenz.

Interpolieren wir, so erhalten wir:

Beobachter	Kritische Lösungstemperatur		Kritische Löslichkeit für Schwefel in 100 g Lsg.	
	obere	untere	obere	untere
Étard	156^0	—	etwa 41 Proz.	—
Alexejew	$162{,}8^0$	—	„ 65 „	—
Kruyt	158^0	226^0	„ 58 „	74,5 Proz.

Die Übereinstimmung für die kritischen Löslichkeiten ist keine sehr gute, wahrscheinlich, weil sich die dunkelgefärbten Schichten nur schwer genau von einander trennen lassen. Über 250^0 tritt bereits chemische Einwirkung des Schwefels auf das Benzol und Bildung von Schwefelwasserstoff störend ein.

Die Farbe gesättigter Lösungen von Schwefel in Benzol ist gelblich, die Lichtabsorption hat Wigand[180]) gemessen.

Die Lösungswärme von festem rhombischem Schwefel in Benzol hat Pickering[339]) bei Zimmertemperatur zu —21,7 cal pro g gefunden. Dieser Wert ist vielleicht etwas zu klein (vgl. [180]), vergl. auch Roozeboom, Het. Gleichgew. II, 1, S. 297).

Die Löslichkeit von festem Schwefel in **Toluol** beträgt bei 23⁰ 1,48 g in 100 g Lösungsmittel (Cossa[336])). Das System flüssiger Schwefel—Toluol verhält sich ganz ähnlich wie das eben besprochene: An der ersten oberen Mischungsgrenze, oberhalb der beide Flüssigkeiten unbeschränkt mischbar sind, enthalten nach Alexejew[315]) die gesättigten Lösungen bei:

Temperatur:	50⁰	103⁰	125⁰	127⁰	137⁰	150⁰	171⁰	172⁰	179,5⁰	
Toluolschicht:	21,9	—	—	—	38,03	—	57,6	—	66,0	Proz. S
Schwefelschicht:	—	93,6	91,53	90,36	—	86,36	—	79,15	—	Proz. S

Kruyt[47]) gelang es, auch in diesem Falle die (untere) zweite Mischungsgrenze zu realisieren: Er findet für bestimmten Toluolgehalt die folgenden Sättigungstemperaturen:

Proz. Toluol:	9,5	16,7	22,1	24,3	27,0	30,4	38,0	43,0	49,5
1. Mischungsgrenze:	124⁰	160⁰	174⁰	178⁰	180⁰	180⁰	179⁰	—	167⁰
2. Mischungsgrenze:	über 250⁰	230⁰	—	221⁰	222⁰	222⁰	223⁰	229⁰	250⁰

Wir finden durch Interpolation für die obere kritische Lösungstemperatur im Mittel 180⁰ (68 Proz. Schwefel), für die untere kritische Lösungstemperatur 220⁰ (67 Proz. S). Das monovariante System—Schwefel in Toluol—Toluol in Schwefel und Dampf — hat den Siedepunkt (unter 1 Atm. Druck) bei 112,05⁰ (Heywood[346])). (Vgl. auch S_π, S. 179.)

In Triphenylmethan ist nur die Löslichkeit von flüssigem Schwefel bestimmt worden. Das System: Geschmolzener Schwefel—Triphenylmethan verhält sich nach den Untersuchungen von Smith und Holmes[166]) und den sorgfältigeren von Kruyt[347]) ähnlich wie die oben beschriebenen. Die interpolierten Werte für die Sättigungstemperaturen der oberen und unteren Mischungsgrenze sind:

Proz. Schwefel:	35	40	50	55	60	65	70	75	80	80	90	93
1. Mischungsgrenze												
nach S. und H.:	117,5	125	137,3	142,2	145	146,3	146,9	145,8	—	—	—	—
nach Kruyt:	116,4	125	137	141	144,4	145,9	146	145,9	145.2	140,7	128,2	—
2. Mischungsgrenze												
nach S. und H.:	—	—	—	—	—	214	208	203,5	199,5	198	—	—
nach Kruyt:	—	—	—	—	—	—	209,5	205,2	202,5	200	199,2	211,5

Demnach ist die obere kritische Lösungstemperatur 146⁰ (entsprechend einer Konzentration von 70 Proz. Schwefel) die untere kritische Lösungstemperatur 198,5⁰ (entsprechend einer Löslichkeit von 88 g S in 100 g Lösung).

Das System: flüssiger Schwefel—Metaxylol zeigt nach Kruyt[347]) die merkwürdige Erscheinung der Mischverzögerung. Die kritischen Lösungstemperaturen lassen sich hier nicht erreichen, es bildet sich keine homogene Flüssigkeitsphase. Dieser Fall ist noch nicht gänzlich aufgeklärt.

Besonders interessant ist das System: flüssiger Schwefel—Benzoesäure, das gleichfalls Kruyt[347]) eingehend studiert hat.

Folgende weiteren Systeme von flüssigem Schwefel und einem Lösungsmittel wurden untersucht:

Flüssiger Schwefel — Chlorbenzol (Alexejew[345])

								Obere kritische Lösungstemperatur
Sättigungstemperatur:	67°	85°	93°	103,5°	106,5°	110,5°	116°	117°
Chlorbenzolschicht:	18,84	—	31,73	40,0	—	44,67	56,95	65 Proz. S
Schwefelschicht:	—	87,85	—	—	75	—	—	67 Proz. S

Flüssiger Schwefel — Anilin (Alexejew[345])

Sättigungstemperatur:	72°	93°	104°	111°	114°	116,5°	123°	133°	135°	137°	138°
Anilinschicht:	14,1	23	—	29,46	—	—	37,5	49,7	—	68,3	— Proz. S
Schwefelschicht:	—	—	92,9	—	90,3	89,4	—	—	79,7	—	78,7 Proz. S

Die (obere) kritische Lösungstemperatur liegt bei 139° (72 Proz. Schwefel), eine zweite Mischungsgrenze über dem homogenen Gebiet läßt sich nicht realisieren, da chemische Zersetzung eintritt.

Flüssiger Schwefel — Senföl (Alexejew[345])

							Obere kritische Lösungstemperatur
Sättigungungstemperatur:	81,5°	90,5°	103,5°	117°	122°	124°	125,7°
Senfölschicht:	27,2	—	—	45,1	—	—	40 Proz. S
Schwefelschicht:	—	89,3	85,9	—	73,8	56,7	„ S

Flüssiger Schwefel — β-Naphtol (Smith und Holmes[166]). Die obere kritische Lösungstemperatur liegt hier bei 167,5° entsprechend 64,3 Proz. S.

Die Löslichkeit von festem und geschmolzenem Schwefel in Benzylchlorid haben Boguski und Jakubowsky[348]) bestimmt:

0°	17°	35°	46,1°	63,3°	78,0°	99,1°
0,99	1,78	2,57	3,64	6,15	9,88	19,89 Proz. S

Oberhalb des „kryohydratischen" Punktes 106,8° tritt gegenseitige Löslichkeit des geschmolzenen Schwefels mit Benzylchlorid ein, und es bilden sich zwei Schichten. Es beträgt der Schwefelgehalt

bei	109,6°	114,6°	118,8°	121,4°	130°	134,2°
für die obere Schicht	—	—	37,29	40,04	49,71	56,20 Proz.
„ „ untere Schicht	90,62	87,99	—	85,02	80,07	72,23 „

134,2° ist somit die obere kritische Lösungstemperatur des Systems.

In Methylenjodid sind bei 10° in 100 Gewichtsteilen Lösungsmittel etwa 10 Gewichtsteile Schwefel löslich. Die Löslichkeit steigt stark mit der Temperatur, und knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Schwefel wird er mit Methylenjodid unbegrenzt mischbar (Retgers[319]). Steigt die Temperatur noch weiter, so tritt Zersetzung ein. Die Lösung ist sehr stark lichtbrechend ($n_D = 1,778$ für die bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung, weshalb sie für spektroskopische Zwecke vorgeschlagen wurde (Madan[350]), Bertrand[351a]).

In Tetrachloräthan ist Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur nur zu etwa 1 Proz. löslich, die kritische Lösungstemperatur soll aber schon knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Schwefel erreicht werden[351]).

In Äthylendibromid hat Étard[337]) in Übereinstimmung mit Cossa die Löslichkeit von festem Schwefel bestimmt:

$+9^0$	$+22^0$	$+40^0$	$+50^0$	$+72^0$	$+95^0$	$+108^0$
1,7	2,4	4,4	6,4	12,4	30,2	60,0 Proz. S.

In Hexan ist nach Étard[337]) die Löslichkeit bei

-20^0	0^0	$+26^0$	$+68^0$	(130^0)	142^0)	(184^0)
0,07	0,16	0,41	1,2	(5,2),	(6,2)	(8,3) Proz. S.

Die Kurve hat also beim Siedepunkt von Hexan (68^0) keinen Knickpunkt; für das Gebiet der gegenseitigen Löslichkeit sind die Zahlen unbrauchbar.

In Chloroform (vgl. auch Cossa[336])), sind

bei 0^0 0,788, bei $15,5^0$ 1,253 und bei 40^0 2,4 Proz. S löslich (Brönsted[96])).

Die Lösungswärme beträgt bei Zimmertemperatur für 1 g Schwefel — 22,14 cal (Pickering[339])).

In Äthyläther sollten bei $23,5^0$ nach Cossa[336]) in 100 g 0,972 g Schwefel löslich sein; diese Zahl ist sicher zu hoch, denn nach Payen sind bei 16^0 nur 0,188 g [119]), nach Brönsted bei $25,3^0$ nur 0,200 g, bei 0^0 nur 0,080 g S löslich. Die Lösungswärme beträgt bei 18^0 nach Pickering für 1 g Schwefel: — 46,9 cal, also viel mehr als in Chloroform, wie auf Grund der kleineren Löslichkeit zu erwarten ist [339]).

In Phenol sollen sich bei 174^0 nach Cossa[336]) 16,35 Proz. Schwefel lösen. Dieses System: Phenol—geschmolzener Schwefel wurde von Smith, Holmes und Hall[166]) zwischen 120^0 und 175^0 eingehend untersucht. Eine kritische Lösungstemperatur konnte nicht erreicht werden. Für die Löslichkeit von festem Schwefel finden sie bei $89,5^0$ 9,5 Proz. des Lösungsmittels.

In Tetrachlorkohlenstoff ist Schwefel unter Wärmeabsorption von 19,51 cal/g bei Zimmertemperatur löslich (Pickering). 100 ccm lösen bei 15^0 etwa 1,1 g Schwefel. Über Farbe und Lichtabsorption der Lösungen vergl. Wigand[180]).

Andere gute Lösungsmittel für Schwefel sind: Dichlorbenzol (das bei 20^0 etwa 3,5, bei 100^0 etwa 50 Proz. Schwefel löst (1,973) Terpentinöl (bei Zimmertemperatur 1,35, bei 150^0 [Siedepunkt] 16,16 Teile Schwefel lösend [119])); ferner Olivenöl, Leinöl, Tetralin und die schweren Teeröle, deren Lösungsvermögen [119]), [353]), [352]) im Hinblick auf die technische Verwendbarkeit zur Extraktion von Schwefel untersucht wurde, sowie Kautschuk[352a]), [352b]). Nahe über dem Schmelzpunkt soll schon die kritische Lösungstemperatur, wo unbegrenzte Mischbarkeit eintritt, für gewisse Steinkohlenteeröle nach Pelouze[352]) liegen. Da seine Zahlen aber wenig zuverlässig sind, so mag dieser Hinweis genügen.

In Diphenylmethan, Phenanthren, Fluoren, Brombenzol, geschmolzenem Naphtalin usw. ist Schwefel löslich, und bei Temperaturen über 150^0 tritt vollständige Mischbarkeit ein; doch zersetzen sich diese Substanzen teilweise bei so hohen Temperaturen, indem sie mit dem Schwefel unter Bildung von Schwefelwasserstoff reagieren. (Kruyt[47].))

In folgenden organischen Lösungsmitteln ist ferner Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig löslich:

		g Substanz in 100 g Lösungsmittel	
Methylalkohol	bei 18,5°	0,028	L. de Bruyn[353b])
Äthylalkohol	bei 25,3°	0,052	Brönsted[96])
	bei 18,5°	0,053	L. de Bruyn
	bei 18°	0,075	Pickering[339])
	bei 15°	0,052	Pohl[353a])
	bei 78°	0,42	Payen[119]), vgl. auch D'Avallon[125])
Amylalkohol	bei 95°	1,5	Gérardin[355d])
	bei 110°	2,1	Derselbe
Äthylbromid	bei 0°	0,611	Brönsted[96])
	bei 25,3°	1,307	Derselbe
Äthylformiat	bei 0°	0,019	Derselbe
Glyzerin*)	bei gew. Temp.	0,05	Farley[354])
	ebenso	0,10	Klever[355])
Aceton	bei 25°	0,083	Herz und Knoch[355a])

Außerdem ist Schwefel in vielen anderen organischen Flüssigkeiten, wie Essigsäure[356]), Chinolin[357]) Trichloressigsäure, Isobutylalkohol, Diäthylsulfid[194]), Dichloräthylsulfid[355b]), etwas löslich, bei höheren Temperaturen tritt aber chemische Einwirkung und Zersetzung ein.

Unter den anorganischen Lösungsmitteln wird Schwefel von konz. Salpetersäure und von Königswasser gelöst. Es handelt sich aber dabei nicht um einen reinen Lösungsvorgang, sondern um chemische Vorgänge, die auf Oxydation des Schwefels beruhen (S. 342).

Eines der wichtigsten Lösungsmittel für Schwefel (namentlich in der Technik verwendet) ist Schwefelchlorür, wobei zum Teil auch chemische Vorgänge mitspielen (s. S. 299). Über die Löslichkeit in SCl_2 siehe Bruni und Amadori[355c]).

Über das **Molekulargewicht gelösten Schwefels** liegt eine große Reihe von Messungen vor (s. S. 201 u. 202).

Zu dieser Zusammenstellung ist noch zu bemerken: In Chlor löst sich Schwefel und gibt anfangs normale Werte für die Siedepunktserhöhung, bald aber tritt Aufspaltung zu S_2 ein, unter Bildung von Schwefelchlorür. In Schwefelchlorür gibt die kryoskopische Methode für Schwefel, wie wir gesehen haben, S_8, beim Siedepunkt aber ist das Lösungsmittel schon teilweise dissoziiert, und so erklären sich die mit wachsender Verdünnung abfallenden Werte für ν, die bis zu scheinbarer Aufspaltung in Atome gehen. Für die Frage nach dem Molekulargewicht des Schwefels sind also diese an sich interessanten ebullioskopischen Messungen von Schwefel in Schwefelchlorür ohne Wert (vergl. z. B. Aronstein und Meihuizen[328])).

Hierher gehören auch die Versuche von Gugliemo[333]), der die Dampfspannung von Schwefellösungen in Schwefelkohlenstoff direkt gemessen hat und daraus für verdünntere Lösungen eine Molekulargröße von S_8 berechnet, während er für konzentriertere Lösungen ein Ansteigen bis S_9 zu beobachten glaubte.

Von anderen Untersuchungen zur Bestimmung der Molekulargröße von Schwefel in Lösungen sei noch die von Pekar[334]) erwähnt, der versucht, mit Hilfe der Ramsay-Eötvösschen Beziehung, die er auf Lösungen ausdehnt, aus dem Temperaturkoeffizienten k der molekularen Oberflächenenergie von Lösungen von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und in Schwefelchlorür die

*) Bei hoher Temperatur (über 200°) tritt unbegrenzte Mischbarkeit, aber auch Beginn der chemischen Zersetzung und Bildung von H_2S ein. (Kruyt[47])).

I. Kryoskopische Bestimmungen.

Form des Schwefels	Lösungsmittel	Schmelzpunkt d. Lösungsmittels	Konzentrationsbereich und Anmerkungen	Molekulargew.	Zahl ν d. Atome i. d. Molek.	Beobachter
	Benzol	+ 6°		(262—279)	ca. 6	Paterno u. Nasini[310]
	Naphtalin	+ 80°	2,4 bis 7,2 Proz. (extrapoliert für ∞ Verdünnung)	254	8	Hertz[311]
rhomb. u. monoklin	″	″		244	7	Orndorff u. Terasso[312]
rh. u. monokl.	Diphenyl	+ 70,5°		256	8	Dieselben[312]
rhombisch	Naphtalin	+ 79,4°	1—4 Proz.	287—271	7—8	S. D. Gloss[318]
monoklin?	″	″	1—4 Proz.	292	9	Derselbe
„plastisch"	″	″	1—4 Proz.	283	8—9	Derselbe
rhombisch	Phosphor	+ 44,2°	v. 0,3 bis 20 Proz. gut konstant	249	8	Helff[314]
rhombisch	″	″	3 Proz. u. 11 Proz.	250—330	8—10	S. D. Gloss[313]
monoklin?	″	″	3 Proz. u. 11 Proz.	340—250	8—11	Derselbe
„plastisch"	″	″	3 Proz.	329	10	Derselbe
	Methylenjodid α u. β	+ 4° und + 4,47°	?	249	8	Beckmann[315]
	Methylenjodid	+ 4°	ohne die 2 Formen d. Lösungsmittels zu berücksichtigen		8	Garelli und Bassani[316]
	o-Nitrotoluol	— 10,5°			10—11	Ostromisslensky[317]
	Antimonchlorür	73,2°			8	Tolloczko[318]
	Jod	+ 113 7°	konstant	256	8	Beckmann[319]
	″	″	in verdünnt. Lsg. etwas geringer	256	8	Olivari[320]
	″	114°			7,7—8	Beckmann und Hanslian[332a]
Schwefelmilch	Schwefelchlorür	— 75°	1—2 Proz.	263,5	8	Beckmann[321]
rhomb.	Bromoform	+ 7,6		256,4	8	Borgo u. Amadori[322]
rh., monoklin u. „amorph"	Dimethylanilin	+ 0,5	mit der Konz. wachsend für 0,5	—	< 6	Popoff[323]
rh., monoklin u. „amorph"	Benzol	+ 6°	ebenso, für 0,5	—	< 6	Popoff[323]
amorpher „unl." Schwefel S_μ	löslicher Schwefel S_λ	+ 119,25°	0,7 bis 5,3 Proz.	247	7,75	Smith u. Holmes[8]
	Anthrachinon	277°			8	Beckmann und Hanslian[332a]

Bezüglich des Systems S_μ—S_λ vergleiche auch S. 162ff., bezüglich des Systems Schwefel—Jod auch S. 329f. und bezüglich des Systems Schwefel—Schwefelchlorür S. 287.

Molekulargröße zu bestimmen. Wenngleich die Anwendung der Mischungsregel hier vielleicht zulässig erscheint, so ergibt sich doch praktisch, daß das Verfahren sehr ungenau ist. So ist z. B. für reinen Schwefelkohlenstoff k = 0,203; und für die Lösungen von S darin berechnet sich, wenn die Molekulargröße S_8 gesetzt wird, 0,211; für S_6 0,207 und für S_4 0,201. Da

II. Ebullioskopische Bestimmungen.

Form des Schwefels	Lösungsmittel	Siedepunkt d. Lgsm.	Konzentrationsabhängigkeit	Molekulargew.	Zahl ν d. Atome i. d. Molek.	Beobachter
	Schwefelkohlenstoff	+ 46°			8	Bylert und Hertz
	"	"	von 1,5 Proz. bis 21 Proz. um ca. 9 Proz. ansteigend	Mittel 261	8	Beckmann[324])
	"	"	konst. zwischen 2—6 Proz.	254	8	Sakurai[325])
	"	"	von 1,1 Proz. bis 28 Proz. steigt ν langsam	260—340	8—11	Helff[314])
rhomb.	"	"		250	8	Timofejew[326])
rh., mon.	"	"	extrapol. auf ∞ Verd.	290,5	9	Orndorff u. Terasso[312])
	"	"			8	Aronstein und Meihuizen[327]),[328])
rhomb. u. monokl.	Toluol	111°		288,1	9	Orndorff u. Terasso[312])
	m-Xylol	138,8°			8	Dieselben
	Phenetol	168°			8	Dieselben
	Phenol	216,7°			8	Dieselben
	Toluol	111°			7	Aronstein und Meihuizen[327]),[328])
	m-Xylol	140°			7—8	Dieselben
	Naphtalin	218°			8	Dieselben
	Schwefelchlorür	136,6°	ν steigt stark mit d. Konzentration	62	2?	Orndorff u. Terasso[312])
	"	139°			1—2,8	Beckmann[321])
Schwefelmilch	Chlor	— 33,6°	anfangs konst., dann langsame Rk. zu S_2Cl_2	anfangs	8	Beckmann[329]),[321])
	Jod	200°	konstant		8	Beckmann[319])
präz. u. plast. Schwefel	"	184°		245	7	Beckmann und Hanslian[332a])
	Nitrobenzol	207°		237	ca. 7	Biltz[330])
rhomb.	Chloroform	61°		193	6	Timofejew[326])
rhomb.	Benzol	80,4°		150—315	5—10	Derselbe
	Tetrachlorkohlenstoff	78°	nur bis 3 Proz. konstant		8	Oddo und Serra[331])
	Fenchon	192,5°		266	8	Rimini und Olivari[332])
rhomb., monoklin und amorph unl.	Zinntetrachlorid	114,5°			8	Beckmann u. Geib[329])
ebenso	Arsentrichlorid	130°			8	Derselbe[329])
	Diphenyl	255°		240,5	7,5	Beckmann und Hanslian[332a])

die letzte Dezimalstelle unsicher ist, ist ein Schluß, welche Molekulargröße von Schwefel einzusetzen war, nicht zulässig, und die Folgerungen Pekars

daß in Schwefelkohlenstoff und in Schwefelchlorür die Molekulargröße mindestens S_6 sei, sind durch seine Versuche nicht begründet (s. a. Bames[335]) und Vernon[335a])).

Einen interessanten Weg, um das Molekulargewicht in Lösungen zu bestimmen, schlug Brönsted[96]) ein. Aus der Löslichkeit s von Schwefel in Benzol bei zwei Temperaturen ($15{,}19^0$ und $19{,}29^0$) ergibt sich nach der Reaktionsisochore $d \ln s/dT = U/RT^2$ die Lösungswärme U für 1 Mol Schwefel zu 5444 cal. Andererseits hat Brönsted direkt kalorimetrisch die (atomare) Lösungswärme von Schwefel in Benzol zu 667 cal bestimmt. Danach ergibt sich ν, die Anzahl Atome in der Molekel Schwefel, zu $U/667 = 8{,}16$ oder rund zu 8. Analog erhält man aus den betreffenden Werten für die Molekulargröße von Schwefel in Chloroformlösung (s. S. 202) $\nu = 7{,}74$.

Zusammenfassend können wir feststellen, daß im allgemeinen Schwefel in Lösungen das Molekulargewicht S_8 hat. Die (übrigens ältesten) Versuche von Paterno und Nasini[310]), die in Benzol kryoskopisch $\nu = 6$ ableiten wollten, sind offenbar nicht sehr zuverlässig, und dasselbe gilt von den Bestimmungen von Gloß[313]); Orndorff und Terasso[312]) wollten aus ihren kryoskopischen und ebullioskopischen Versuchen ableiten, daß die Molekulargröße von Schwefel über seinem Schmelzpunkt (oder über dem Unwandlungspunkt) gemessen, niedriger ist als darunter. Aus der obigen Zusammenstellung, in der auch die Schmelzpunkte und die Siedepunkte der einzelnen Lösungsmittel enthalten sind, ist ersichtlich, daß dies nicht der Fall ist [328]), sondern daß die gefundenen Abweichungen von ν auf Versuchsfehler zurückzuführen sind. Auch die Messungen von Beckmann und Platzmann[332b]) (Lösungen in Jod) ergeben die gleiche Molekülgröße, während nach Wright[332c]) bei Lösungen in Brom die Molekülgröße S_2 vorhanden zu sein scheint. Daß Metaxylol etwas geringere Werte für das Molekulargewicht von Schwefel ergibt, können wir wohl auf chemische Reaktion und Entwicklung von H_2S beim Siedepunkt zurückführen. Die Versuche von Timofejew, der in Chloroform und in Benzol schwankende Werte erhielt, bedürfen noch der Aufklärung.

Daß rhombischer und monokliner Schwefel in Lösungen die gleiche Molekulargröße haben, wie zu erwarten war, hat namentlich E. Beckmann[329]) sichergestellt. Aus seinen Versuchen geht auch hervor, daß amorpher unlöslicher Schwefel ebenfalls S_8 ist. Das erschien zunächst wegen der chemischen Isomerie $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$, für die man geneigt sein könnte, Polymerisation oder Dissoziation als Ursache anzunehmen (vergl. S. 168f.) wenig einleuchtend. Aber die kinetischen Berechnungen Wigands (S. 169) ergaben dasselbe, so daß wir an der Molekulargröße S_8 in Lösungen für rhombischen, monoklinen, unterkühlten flüssigen S_λ und amorphen unlöslichen S_μ festhalten müssen.

Schwefel als Verbindungsbestandteil.

Von den physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen, für die man **additive Beziehungen** zu finden bemüht war, haben sich fast alle als stark abhängig nicht nur von der Bindungsart der Atome in der Molekel, sondern auch von der Konstitution und anderen Faktoren erwiesen, so daß die Additivität immer mehr als selten annähernd zutreffender Grenzfall erkannt wird.

Ziemlich weitgehend additiv setzt sich das Molekularvolumen, besonders bei organischen Verbindungen, aus den Atomvolumina der Elemente zusammen, wobei man als vergleichbare Temperaturen in der Regel mit Kopp die Siedetemperaturen wählt.

Das Atomvolumen von freiem Schwefel, d. h. der Quotient aus dem Atomgewicht und der Dichte beim Siedepunkt, beträgt nach der Messung Ramsays (s. S. 170) 21,6. Ein ganz ähnlicher Wert, nämlich 22,6 nach Kopp[358]) (22,5 nach Thorpe[359]), 23 nach Ramsay[360])) berechnet sich unter der Annahme der Additivität des Molekularvolumens für das Atomvolumen des zweiwertigen Schwefelatoms in Schwefelverbindungen. Für S^{IV} setzt Kopp 28,6 ein. Die nachstehende Tabelle zeigt, daß die Molekularvolumina einer Anzahl von Schwefelverbindungen sich mit diesen Werten (und den von Kopp für die anderen Elemente angegebenen) in annähernder Übereinstimmung mit den beobachteten Dichten berechnen lassen. Doch muß man wahrscheinlich mit Buff[361]) auch für sechswertigen Schwefel einen eigenen Wert, vielleicht $S^{VI} = 12$, einsetzen.

Formel	Dichte beim Siedepunkt	Molekularvolum beim Siedepunkt		Autor
		beobachtet	berechnet	
H_2S	0,95	35,88	33,6	Magri[360a])
S_2Cl_2	1,4848	90,9	90,8	Ramsay[360])
SF_6	ca. 12° vom Kp.	ca. 12° vom Kp.		
	1,91	76,5	76,6	Prideaux[361a])
SO_2	1,4616	43,9	43,2	Andrejeff[360b])
SO_3	1,81	44	50,3?	Buff
$SOCl_2$	1,5214	78,01	76,0	Thorpe
SO_2Cl_2	1,5603	86,29	88,2	Thorpe
SO_2OHCl	1,5487	75,05	74,3	Thorpe
$S_2O_5Cl_2$	1,6061	133,55	134,2	Thorpe
CS_2	1,2176	62,3	62,2	Ramsay[360])
$C_5H_{11}SH$	—	140,1	143,6	Kopp
$(C_2H_5)_2S$	—	121,0	121,6	Kopp
C_2H_5SH	—	76,1	77,6	Kopp
$(C_2H_5)_2SO_3$	—	148,8	149,4	Kopp
$(CH_3)_2S_2$	—	100,7	100,2	Kopp

Besonders bei den organischen Schwefelverbindungen tritt die Additivität des Molekularvolums deutlich zutage, während bei den anorganischen Verbindungen die Verschiedenartigkeit der Bindungen und andere konstitutive Einflüsse die Abweichungen, die z. B. für Schwefelwasserstoff, Schwefeltrioxyd und Thionylchlorid recht beträchtlich sind, erklären (vgl. auch Kanonnikoff[362])).

In engem Zusammenhang mit der Additivität des Molekularvolumens steht die des Lichtbrechungsvermögens. Aber noch stärker als andere Eigenschaften hängt die Lichtbrechung einer Verbindung nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von Konstitutionseinflüssen ab. Dazu kommt, daß keiner der von Gladstone-Dale, Edwards, Lorenz-Lorentz vorgeschlagenen Ausdrücke für die Molekularrefraktion einer Verbindung eine wirkliche, von Aggregatzustand, Temperatur und Druck unabhängige Konstante ist. Aus diesen Gründen wird man auch nicht erwarten können, daß aus den Molekularrefraktionen der Schwefelverbindungen sich ein einheitlicher und genauer Wert für die Atomrefraktion des Schwefels errechnen

ließe. Die neueren Anschauungen von dem Bau der Molekeln und dem Vorgang der Lichtbrechung in ihnen lassen ja auch keinen einheitlichen Wert für ein Atom, sondern höchstens für eine Bindung bei festgehaltenen Liganden voraussehen. Trotzdem besitzt natürlich die praktische Refraktometrie noch ein großes Interesse an der Feststellung der sog. „Atomrefraktion". Bei den folgenden Berechnungen und Tabellen ist in der Regel nur die theoretisch am besten begründete Lorenz-Lorentzsche Formel berücksichtigt.

Für elementaren Schwefel ergibt sich aus den S. 192 angeführten Bestimmungen der Brechungszahl in gasförmigem Zustand die Atomrefraktion

Verbindung	Aggregatzustand	Temperatur	n_D	R_D	in Abzug gebracht	daraus R_D von S	Beobachter
H_2S	gasf.	Normalbedingungen	1,0006442	9,49	2 × 1,05	7,4	s. S. 221
SO_2	gasf.	„	1,000676	9,93	2 × 2,02	5,9	„ „ 347
SO_3	gasf.	„	1,000737	11,0	3 × 2,02	4,9	„ „ 416
SF_6	gasf.	„	1,000783	11,7	6 × 1,0	5,7	„ „ 282
H_2S	fl.	Zimm.-Temp.	1,37	9,62	2 × 1,05	7,5	„ „ 226
SO_2	fl.	Zimm.-Temp.	1,342	9 79	2 × 2,287	5,2	„ „ 360
SO_3	fl.	20°	1,4097	10,2	3 × 2,287	3,3	„ „ 416
CS_2	fl.	0°	1,6441	21,3	2,59	9,4	s. Bd. III_2 S. 213
S_2Cl_2	fl.	18,3°	1,65298	29,4	(2 × 6,0) : 2	8,7	s. S. 290
SCl_2	fl.	15,4°	1,57806	20,75	2 × 6,0	8,75	„ „ 300
$SOCl_2$	fl.	10,4°	1,5271	22,1	2,287 + (2 × 6,0)	7,8	„ „ 305
SO_2Cl_2	fl.	20°	1,44372	21,45	(2 × 2,287) + (2 × 6,0)	4,9	„ „ 313
SO_3HCl	fl.	14°	1,4371	17,3	(2 × 2,287) + 1,521 + 7,05	4,2	„ „ 320
$CSCl_2$	fl.	9°	1,54424	23,6	2,593 + (2 × 6,0)	9,0	s. Bd. III_2 S. 218
$CCl_3 \cdot SCl$	fl.	11°	1,54835	34,2	2,593 + (4 × 6,0)	7,6	G. Carrara[1908]
C_2H_5SH	fl.	20°	1,43055	18,00	(2 × 2,501) + (6 × 1,05)	6,7	Nasini[365]
$(C_2H_5)_2S$	fl.	20°	1,44233	28,5	2 [(2 × 2,501) + (5 × 1,05)]	8,0	Nasini[365]
$(C_6H_5)_2S$	fl.	8°	1,6398	59,5	(2 × 25,15)	9,2	Gladstone

für die D-Linie $R_D = 8,1$, aus dem Brechungsvermögen des flüssigen Schwefels $R_D = 8,4$. Ein ähnlicher Wert folgt auch aus den mittleren Brechungsexponenten für festen rhombischen Schwefel. Mit der Berechnung des Refraktionsäquivalentes für das Schwefelatom aus den Molekularrefraktionen der Verbindungen haben sich namentlich beschäftigt: Gladstone[363]) Nasini und seine Mitarbeiter[365]),[364]), ferner Wiedemann[366]), Edwards[367]), Landolt[368]) Cuthbertson[369]), Smiles[370]) und Rudolf[371]). Die obige Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Brechungszahlen und Molekularrefraktionen für alle in dieser Richtung untersuchten anorganischen und eine Reihe organischer Schwefelverbindungen, sowie die daraus für das Schwefelatom berechneten Refraktionsäquivalente, und zwar bezogen auf die D-Linie.

Aus dieser Zusammenstellung geht zunächst hervor, daß bei den anorganischen Schwefelverbindungen die Regel von der Additivität der Mole-

kularrefraktion in größerem Umfange nicht zutrifft. Wenn auch in vielen Fällen die verschiedene Art der Bindung der Valenzen des Schwefelatoms dafür verantwortlich gemacht werden kann, so ist doch auch bei der Beschränkung auf ähnlich konstituierte Verbindungen an eine genaue Übereinstimmung des errechneten Refraktionsäquivalents von Schwefel nicht zu denken. Im allgemeinen kann man aus diesen Zahlen schließen, daß dem Schwefelatom in Schwefelwasserstoff, den einfachen Halogenverbindungen und den organischen Sulfiden und Merkaptanen, wo es überall zweiwertig auftritt, ein Refraktionsäquivalent zukommt, das nicht sehr verschieden ist von dem für elementaren Schwefel berechneten. In Verbindungen, wo zwei oder vier Valenzen des Schwefels mit Sauerstoffatomen gesättigt sind, ist das Refraktionsäquivalent geringer, etwa in der Größe von 5, und noch kleiner ist es, wenn 6 Valenzen des Schwefels ganz oder teilweise durch Sauerstoff gesättigt sind.

Für die folgenden organischen Schwefelverbindungen haben Nasini mit Costa[264]), Scala[372]) und Carrara[361]), ferner Wiedemann[366]), Opolski[373]), Smiles und Clark[374]) die Refraktionsäquivalente von Schwefel, bezogen auf die rote Wasserstofflinie $H_\alpha = 6567\ \mu\mu$, berechnet:

Verbindung	R_α	R_α für S		Bindungsart des S-Atoms	Beobachter
C_4H_9SH	28,14	7,82		R — S — R'	Nasini
$C_5H_{11}SH$	32,72	7,84			Nasini
$(C_3H_5)_2S$	36,73	7,94			Nasini
$(C_7H_7)_2S$	67,42	8,04			
$(C_2H_5S)_2$	36,33	8,00			N.
$(C_2H_5)_2S_4$	53,79	8,37	rund 8		N. u. C.
Acetalsulfid	71,61	8,05			
$(C_5H_{11})_2S$	55,42	7,74			N.
$OC(OC_2H_5)SC_2H_5$	34,90	8,18			Wiedemann
$OCS(C_2H_5)_2$	41,88	7,84			Wiedemann
$CNSCH_3$ (Methylrhodanid)	18,87	7,30		R — S — R'	N. u. S.
$CNSC_2H_5$	23,76	8,12			"
$SO(OC_2H_5)_2$	31,62	5,49		$(SO) = R_2$	Smiles
$SO_2(OC_2H_5)_2$	31,79	3,34		$(SO_2) = R_2$	"
$C_6H_5N = CNS$	36,33	8,00			N. u. S.
C_4H_4S	24,16	6,52			
$SC(SC_2H_5)_2$	50,03	9,08		S = C =	Wiedemann
$SC(OC_2H_5)_2$	35,38	9,42	rund 9,2		
$SC(OC_2H_6)\ (SC_2H_5)$	42,13	8,87			N. u. S.
$SCNCH_3$ (Methylsenföl)	20,77	9,07			

Obwohl von genauen Beziehungen nicht die Rede sein kann, kann man immerhin aus diesen Werten schließen, daß für ein Schwefelatom, dessen zwei Valenzen durch Radikale oder einwertige Elemente abgesättigt sind, die Atomrefraktion in der Nähe von 8 liegt, für 4-wertigen Schwefel, von dem zwei Valenzen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind, wesentlich höher (vgl. auch Schwefelkohlenstoff in der ersten Tabelle), in der Nähe von 9. Aus den Molekularrefraktionen der komplizierteren Verbindungen, den Sulfinen, Thetinen, Thiophenverbindungen, Thioxanthogensäureestern, lassen sich auch nur annähernd konstante Werte für die Atomrefraktion des Schwefels nicht errechnen (vgl. dazu J. Hofmann, Diss. Berlin 1923[375a])).

Für das Dispersionsvermögen hat sich außer Nasini namentlich auch Gladstone[363]) (vgl. auch [375])), bemüht, additive Beziehungen herauszufinden. Jedoch ist die Möglichkeit, konstante Werte für das Dispersions-

äquivalent von Schwefel zu berechnen, sehr gering; dazu kommt noch die Willkürlichkeit, die den üblichen Definitionen des Dispersionsvermögens anhaftet.

Die Molekularwärme einer Verbindung im festen Aggregatzustand ist nach dem Neumann-Koppschen Gesetz gleich der Summe der Atomwärmen der Elemente. Kopp hat die Regel namentlich auch für die Sulfide geprüft. In der folgenden Tabelle sind die von ihm [64]), ferner vorher von de la Rive [379]), Regnault [380]) und später von Jolly [381]), Sella [20]), Tilden [382]) und Russell [383]) gefundenen Werte für die mittleren Molekularwärmen einfacher fester Schwefelverbindungen zusammengestellt und daraus unter Annahme normaler Atomwärmen = 6,4 für die Metalle und vollständiger Additivität die mittlere Atomwärme von Schwefel bei etwa 30° berechnet (S. 208).

Wie aus dieser Zusammenstellung hervorgeht, stimmen die so berechneten Werte untereinander und mit der für elementaren Schwefel berechneten Atomwärme überraschenderweise ziemlich gut überein. Das Neumann-Koppsche Gesetz gilt also für die Sulfide bei Temperaturen zwischen 0° und 100° C sehr annähernd. Würde diese Gültigkeit sich allgemein auf ein großes Temperaturintervall erstrecken, so müßte man dies nach den neueren Anschauungen über die Theorie der spezifischen Wärme dahin deuten, daß die Eigenfrequenz der Elemente in ihren Verbindungen vollkommen erhalten bleibt, was jedenfalls recht auffallend wäre. Versuche über die spezifische Wärme von Sulfiden bei höheren Temperaturen bis 300° haben Lindner [385]), ferner Bellati und Lussana [386]) vorgenommen, doch erlauben diese wenigen Bestimmungen eine genaue Überprüfung des Neumann-Koppschen Gesetzes nicht. Ausführlichere Untersuchungen über die mittlere spezifische Wärme einiger Sulfide, besonders von Nickelsulfid und von Silbersulfid in größerem Temperaturintervall, zwischen — 182° und + 15°, 15° und 100° und 15° und 324° verdanken wir Tilden [382]), ferner von Kupfersulfid, Bleisulfid und Ferrosulfid für die Intervalle 0—100°, 0—300°, 0—600° und 0—1000° Bornemann und Hengstenberg [385a]), doch ergibt eine Berechnung dieser Bestimmungen beträchtliche Abweichungen von der Additivitätsregel (Tab. S. 208). Im Nernstschen Institut hat dann Russell [383]) die Molekularwärme einiger Sulfide in größerem Temperaturintervall untersucht und die gefundenen Werte mit den additiv aus den Atomwärmen des Schwefels und des betreffenden Metalls berechneten Molekularwärmen verglichen. Für die Metalle wurden dabei die von Lindemann berechneten Schwingungszahlen, für Schwefel empirisch $\nu = 8{,}84 \cdot 10^{12}$ eingesetzt (Tab. S. 209).

Russell schließt aus seinen Bestimmungen (allerdings besonders aus denen für Oxyde), daß die Abweichungen von den beobachteten Werten zu groß sind, daß also die Eigenfrequenzen der Elemente in Verbindungen im allgemeinen andere sind als im freien Zustand. Doch scheint aus dem Vergleich der Molekularwärmen der Sulfide hervorzugehen, daß die Neumann-Koppsche Regel in diesem Fall auch noch bis zu sehr tiefen Temperaturen mit bemerkenswerter Annäherung zutrifft, und daß zumindest die Schwingungszahl des Schwefelatoms in diesen 4 ähnlichen Verbindungen die gleiche bleibt, wenn sie auch verschieden sein mag von der oder den Schwingungszahlen des Schwefelatoms in freiem Zustand.

Weitere Bestimmungen der spezifischen Wärmen von Sulfiden sind zur Prüfung der Beziehung von Debye [386e]), nach der bei tiefen Temperaturen die Molekularwärme (C) der dritten Potenz der absoluten Temperatur prop.

Formel	Bemerkung	Mittlere spezifische Wärme nach: Regnault 16—98°	Neumann	Kopp 15°—45°	Jolly	Tilden 15°—100°	de la Rive 5°—15°	Sella 10°—100°	Russel 3°—45°	Bornemann u. Hengstenberg[385a] 0°—100°	Mittlere Molekularwärme bei etwa 30°	Berechnete Atomwärme für S
Ag_2S	geschmolzen Silberglanz	0,0746	—	—	—	0,0737	—	0,0746	—	—	18,49	5,69
Cu_2S	geschmolzen Kupferglanz	0,1212	—	0,120	—	—	—	—	—	—	19,10	6,30
CuS	synthet. hergestellt	—	—	—	—	—	—	—	0,1243	0,1432	11,89	5,49
HgS	Zinnober	0,0512	0,052	0,0517	—	—	0,0597	—	0,0515	—	11,95	5,55
SnS	geschmolzen	0,0836	—	—	—	—	—	—	—	—	12,63	6,23
SnS_2	Musivgold	0,1193	—	—	—	—	—	—	—	—	21,83	(7,7)
PbS	Bleiglanz	0,0509	0,053	0,0490	0,0520	0,0466	—	—	—	0,0500	12,19	5,79
As_2S_3	natürl.	—	0,1132	—	—	—	—	—	—	—	27,85	5,01
Sb_2S_3	natürl., geschmolzen	0,0840	0,0907	—	—	—	0,13?	—	0,0850	—	28,6	5,27
Bi_2S_3	künstl.	0,0600	—	—	—	—	—	—	—	—	30,72	5,97
MoS_2	Molybdänglanz	0,1233	0,1067	—	—	—	0,1097	—	—	—	17,6	5,6
FeS	geschmolz.	0,1357	—	—	—	—	0,1395	—	—	0,1664	11,9	5,5
FeS_2	Pyrit	0,1301	0,1275	0,126	0,1315	—	—	—	—	0,1284	15,36	5,0
NiS	geschmolz.	0,1281	—	—	—	0,1248	—	—	—	—	11,7	5,3
CoS	geschmolz.	0,1251	—	—	—	—	—	—	—	—	11,4	5,0
MnS	Manganblende	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,11	5,71
CdS	künstl.	—	—	—	—	—	—	—	0,0908	—	13,12	6,72
ZnS	Zinkblende	0,1230	0,1145	0,120	0,1154	—	—	0,1392	—	—	11,7	5,3

Sulfid	Mittlere absolute Temperatur	Molekularwärme beobachtet	Molekularwärme berechnet
Hg S Zinnober	139	9,07	9,76
	236	11,32	10,99
	297	11,95	11,30
Cu S künstl.	138	8,16	8,39
	134	10,60	10,44
	298	11,89	10,96
$Sb_2 S_3$ geschmolzen	137	21,13	22,83
	236	26,93	26,90
	298	28,62	27,89
Cd S künstl.	138	9,53	9,53
	234	12,13	10,90
	299	13,12	11,27

sein soll, ausgeführt worden. Die Ergebnisse bestätigen diese Forderung um so besser, je tiefer die Temperatur ist, wie aus einem Auszuge der Messungen von Eucken und Schwers[386b]) für FeS_2 und Günther[386c]) für ZnS hervorgeht:

E. u. S.	T	21,7	25,1	30,0	40,2	50,3	55,6	70,3	82,6
C	beob.	0,0648	0,0958	0,1395	0,348	0,667	0,898	1,920	2,910
	ber.	0,053	0,082	0,1405	0,341	0,665	0,890	1,807	2,633

G	T	21,6	25,0	30,4	34,9	39,9	49,6	55,4	58,6
C	beob.	0,74	1,13	1,75	2,29	2,71	3,34	3,69	4,00
	ber.	0,81	1,14	1,73	2,20	2,67	3,42	3,77	3,92

Für FeS_2 liegen noch einige Bestimmungen der mittleren Molekularwärme von Ewald[386a]) bei tiefen Temperaturen vor:

t^0 C	C
— 191,2 bis — 79,6	7,68
— 76,5 „ — 0^0	13,04

Schließlich sind noch die Ergebnisse von Eastman und Rodebusch[386d]) für PbS zu erwähnen, die sich über ein größeres Temperaturintervall erstrecken, von denen hier einige Zahlen gegeben seien:

T	63,8	69,9	80,3	90,1	100,07	110,5	120,1	129,7	152,0	171,8	181,1	197,4	236,0	281,7
C	7,71	8,13	8,72	9,12	9,57	9,77	9,99	10,29	10,75	11,09	11,15	11,46	11,83	12,08

Die elektrische Doppelbrechung (Kerrsche Konstante) für organische Sulfide bestimmte Leiser[387]), ohne daß sich bis jetzt eine additive Konstante für das Schwefelatom mit Sicherheit errechnen ließ.

Schwefelverbindungen sind wie der Schwefel diamagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität mancher Schwefelverbindungen, wie Methylsulfid, Äthylsulfid, Propylsulfid und anderen, läßt sich nach Pascal[388]) gut mit Hilfe der Atomsuszeptibilität von Schwefel, die er nach Curie zu $-156 \cdot 10^{-7}$ annimmt (vgl. S. 194) additiv berechnen.

Chemisches Verhalten des elementaren Schwefels.

Die Verbindungsfähigkeit von Schwefel ist nicht viel geringer als die von Sauerstoff. Er verbindet sich direkt mit fast allen Elementen, und trotzdem er bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, so ist doch schon in diesem Zustande seine Reaktionsgeschwindigkeit in vielen Fällen groß.

Mit Wasserstoff verbindet sich Schwefel zu Schwefelwasserstoff, mit erheblicher Geschwindigkeit allerdings erst bei Temperaturen, bei denen Schwefelwasserstoff schon teilweise dissociiert (siehe S. 237).

Auch mit seinem niederen Homologen, dem Sauerstoff, verbindet sich Schwefel direkt beim Erwärmen, und zwar bei höheren Temperaturen unter Flammenerscheinung, die in Luft schon bei etwa 260° auftritt. Die Flamme ist blau gefärbt. Bei der Verbrennung bildet sich ausschließlich das Oxyd des vierwertigen Schwefels SO_2, das erst unter dem Einfluß von Katalysatoren durch Sauerstoff zu SO_3 weiter oxydiert wird.

Mit Fluor, Chlor und Brom verbindet sich Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu den entsprechenden Halogenverbindungen (vergl. S. 281—331). Jod[391d]) scheint mit Schwefel keine Verbindung einzugehen: Das System Schwefel—Jod wird weiter unten besprochen werden.

Mit Kohlenstoff verbindet sich Schwefel erst bei höherer Temperatur, beim Überleiten von Schwefeldampf über glühende Kohle zu Schwefelkohlenstoff.

Mit Silizium, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut entstehen beim Zusammenschmelzen die entsprechenden Sulfide, dagegen nicht mit Tellur[391a]), [391b]), [391c]), [391e]). Mit ersterem bildet Schwefel Mischkristalle. Auf diese einzelnen Schmelzdiagramme, sowie die Schmelzen von Schwefel mit Schwermetallen kann hier nicht näher eingegangen werden; es mag die folgende Zusammenstellung genügen:

Systeme von Schwefel mit	Entstehende Sulfide	Autoren
Phosphor	P_4S_3, P_3S_7, P_4S_{10}	Helft[392]), Boulough[393]), Stock[393a])
Arsen	As_2S_2 (?), As_2S_3, As_2S_5, As_2S_4 (?),	Gélis[394]), Jonker[395]), Borodowski[396])
Antimon	Sb_2S_3	Chrétien und Guinchant[397]), Jaeger[399a]) Pélabon[398]), Jaeger und van Klooster[399])
Wismut	Bi S (?), Bi_2S_3	Pélabon[400]), Aten[401])
Kupfer	Cu_2S, (Cu S)	Heyn und Bauer[402])
Silber	Ag_2S	Pélabon[403]), Friedrich und Leroux[404]) Jaeger[399])
Zinn	Sn S	Pélabon[405]), Biltz und Mecklenburg[406], Friedrich und Leroux[407])
Blei	Pb S	
Thallium	Tl_2S, Tl_2S_5	Pélabon[408]
Eisen	Fe S	Tammann und Treitschke[409])
Kobalt	Co_4S_3 (?), Co_2S_3, Co S (?), Co_6S_5 (?),	Friedrich[410])
Nickel	Ni_3S_2, Ni S (?) Ni_6S_5 (?), Ni_3S_4 (?) NiS_2	Bornemann[411])

Bleisulfid und Antimonsulfid bilden zwei in der Natur vorkommende, durch Zusammenschmelzen (Jaeger und van Kloster[399])) darstellbare Verbindungen, Plagionit $5PbS \cdot 4Sb_2S_3$ und Jamesonit $2PbS \cdot Sb_2S_3$. Ebenso sind die Mineralien Pyrargyrit ($Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$) und Miargyrit ($Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$) durch Auskristallisieren aus dem Schmelzfluß zu gewinnen, wie dieselben Forscher[899a]) gezeigt haben.

Mit den meisten Metallen verbindet sich Schwefel unter starker Wärmeentwicklung. Die Bildungswärmen der entstehenden Sulfide sind S. 256f. vergleichend zusammengestellt. Die Leichtigkeit, mit der sich Schwefel mit den einzelnen Metallen vereinigt, ist ein wenn auch roher Anhaltspunkt für die Affinität der betreffenden Elemente zu Schwefel (vergl. Schürmann[412]), Orlowsky[413])). So geben die Elemente der ersten Gruppe des periodischen Systems, die Alkalimetalle Lithium, Kalium, Natrium, die edlen Metalle Kupfer und Silber schon bei gewöhnlicher Temperatur bei einfacher Berührung mit Schwefel leicht Sulfide; Kupfer und Silber haben also offenbar eine größere Verwandtschaft zu Schwefel als zu Sauerstoff. Ebenso verhält sich aus der 2. Gruppe das Quecksilber. Nach Dewar[414]) verbindet es sich schon bei -180^0 sehr rasch mit Schwefel zu Sulfid. Hingegen scheinen Beryllium und die Erdalkalimetalle Ca und Sr erst bei etwa 400^0 mit Schwefeldampf sich zu Sulfiden zu vereinigen. Mit Magnesium, Zink und Cadmium verbindet sich Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur kaum (vergl. jedoch[415])), durch Mischen der feingepulverten Metalle mit Schwefel und Entzünden kann man aber die Reaktion hervorrufen, die, einmal eingeleitet, unter starker Wärmetönung vollständig vor sich geht. Ebenso verhält sich aus der dritten Gruppe das Aluminium. Dagegen vereinigen sich Indium, Thallium und die Metalle der 4. Gruppe des periodischen Systems nur mit geschmolzenem Schwefel, und erst bei höherer Temperatur merklich. Noch schwieriger und erst bei hoher Temperatur reagieren die Metalle der 5., 6., 7. und 8. Gruppe mit Schwefel, namentlich Chrom, Wolfram, Uran, Eisen, Kobalt und Nickel.

Eine direkte Verbindung mit Schwefel konnte nur für folgende Elemente nicht erzielt werden: Jod (siehe S. 329ff.), Stickstoff*), Gold, Platin und Iridium. Inwieweit es sich hier um zu geringe Reaktionsgeschwindigkeit oder um Unbeständigkeit etwa entstehender Verbindungen handelt, ist noch nicht untersucht worden.

Schwefel und Wasser. Die Frage, ob Schwefel Wasser beim Kochen etwa nach dem Schema

$$3S + 2\,H_2O \rightarrow SO_2 + 2\,H_2S$$

zu zerlegen vermag, ist noch nicht einwandfrei entschieden. Beim Kochen von Wasser mit reinem Schwefel haben Planche[417]), Girard[418]), Cross und Higgins[419]), Böhm[420]) u. a. die Bildung von Schwefelwasserstoff beobachtet, während nach anderen Autoren diese Reaktion erst bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr oder beim Durchleiten von Schwefeldampf und Wasserdampf durch auf über 400^0 erhitzte Röhren vor sich gehen soll (Gélis[421]), Myers[422]), [423]), [424]), Corenwinder[425]), Gripon[426])). Es scheint, daß die geringe Entwickelung von H_2S bei Behandlung von S mit Wasser bei 100^0 zum Teil auf die häufigen Gaseinschlüsse selbst gut gereinigten Schwefels (Moissan[6]), Cossa[432])) oder auf den Angriff der Alkalien des Glases durch Schwefel zurückzuführen ist. (Moissan[6]), Geitner[427]), Gélis[421]) Senderens[428]), Padlerny[429]), vgl. auch Grüner[277]), Ruff und Graf[278].)) Daß bei höheren Temperaturen, etwa bei 400^0 und darüber, Wasserdampf und Schwefeldampf reagieren, wird man schon nach thermodynamischen Erwägungen als wahrscheinlich betrachten können. Die Reaktion wird aber verwickelter

*) Mit durch dunkle elektrische Entladung „aktiviertem" Stickstoff scheint Schwefel direkt reagieren zu können (Strutt[416])).

verlaufen als das obige Schema angibt, weil Schwefelwasserstoff bei diesen Temperaturen schon beträchtlich dissoziiert ist, sodaß es sich um die Gleichgewichte

$$3S + 2H_2O \leftrightarrows 2H_2S + SO_2 \quad \text{und}$$
$$2H_2S \leftrightarrows 2H_2 + S_2 \quad \text{oder um}$$
$$S + 2H_2O \rightleftarrows SO_2 + 2H_2$$

handelt. Die Lage dieser Gleichgewichte soll weiter unten (S. 388) erörtert werden. Hier sei schon vorgreifend erwähnt, daß bei Temperaturen von etwa 400^0 die letzte Reaktion vorwiegend von links nach rechts verlaufen dürfte, sodaß neben wenig Schwefelwasserstoff Bildung von Wasserstoff und Schwefeldioxyd zu erwarten ist. Myers[422]), [423]) scheint diese Bildung von Wasserstoff, die auch durch Versuche von Gautier[430]) wahrscheinlich gemacht wird, übersehen zu haben. Die Untersuchung dieser Reaktion wird dadurch erschwert, daß bei Abkühlung und Kondensation des überschüssigen Wasserdampfes zu Wasser die Verhältnisse sich vollständig verschieben, da H_2S und SO_2 in der wässerigen Lösung unter Rückbildung von Schwefel und Thiosäuren weiter reagieren.

Gasförmiger **Jodwasserstoff** oder konzentrierte wässerige Jodwasserstofflösung, namentlich bei höherer Temperatur, reduzieren festen Schwefel. Diese Reaktion ist aber nicht vollständig, sondern führt zu dem Gleichgewicht:

$$S_{\text{fest}} + 2HJ_{\text{Gas}} \rightleftarrows H_2S_{\text{Gas}} + 2J_{\text{fest}},$$

das im gasförmigen System freilich bei sehr großen Konzentrationen von H_2S liegt. In verdünnten wässerigen Lösungen geht bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion umgekehrt (Hautefeuille[431])) von rechts nach links vor sich (siehe weiter unten S. 234 u. 236), in Glasgefäßen besonders bei Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit.

Kohlendioxyd soll Schwefeldampf bei etwa 400^0 nach Cossa[432]) zu Schwefeldioxyd oxydieren

$$2CO_2 + 3S \rightarrow 2COS + SO_2,$$

doch bestreiten Meyer und Schuster[433]), daß bei dieser Einwirkung bei mäßig hoher Temperatur Kohlenoxysulfid oder Kohlenoxyd entsteht. Auf Kohlenoxyd wirkt hingegen Schwefeldampf beim Durchleiten durch glühende Röhren oxydierend ein.

Nach Stock und Seelig[433a]) handelt es sich hier um folgende drei Reaktionen, die zu einem Gleichgewicht führen:

$$1.\ 2COS \rightleftarrows 2CO + S_2$$
$$2.\ 2COS \rightleftarrows CO_2 + CS_2$$
$$3.\ 2CO + S_2 \rightleftarrows CO_2 + CS_2.$$

Bei 800^0 verläuft Reaktion 2 langsam, 1 dagegen sehr rasch. Der Gesamtzerfall des COS ist bei 800^0 wenigstens $64\,\%$, bei 900^0 $76\,\%$. Die gegenseitigen Beziehungen von Kohlenoxyd, Schwefel, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff, Wasserdampf und Schwefelwasserstoff bedürfen bei höheren Temperaturen eines genauen Studiums, da hier eine Reihe von interessanten Gleichgewichten aufzutreten scheint.

Schwefel wirkt beim Erhitzen in Glasgefäßen, besonders bei Gegenwart von Wasser oder Feuchtigkeit, schon bei etwa 160° auf die **Silikate** des Glases ein, und es bildet sich Schwefeldioxyd, bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr auch Schwefelwasserstoff [434]), [428]), [6]). Organischen, besonders wasserstoffreichen Substanzen entzieht Schwefel beim Erhitzen Wasserstoff unter Bildung von Schwefelwasserstoff (siehe weiter unten S. 215).

Die Eigenschaften und das Verhalten des **Schwefel-Ions** werden weiter unten, bei der Besprechung von Schwefelwasserstoff als Säure, behandelt werden. (S. 248ff.)

Schwefelwasserstoff.

Geschichtliches. Der Schwefelwasserstoff ist durchaus nicht solange bekannt, als man nach den Eigenschaften und der weiten Verbreitung dieses Gases annnehmen sollte. Wenn auch Libavius und Lémery schon die „schwefligen Dämpfe" erwähnen, so wurde doch erst um 1750 die Brennbarkeit dieses Gases entdeckt, und erst Scheele hat es 1770 annähernd rein isoliert und gezeigt, wie man es aus Metallsulfiden erhält. Die Zusammensetzung des Gases hat Berthollet 1796 genau ermittelt und in einer vorzüglichen Abhandlung[435]) das chemische Verhalten eingehend untersucht.

Vorkommen. In einigen Fällen entweicht Schwefelwasserstoff als Gas aus Erdspalten, in der Regel gemengt mit anderen Gasen, wie z. B. aus den Solfataren der Phlegräischen Felder bei Neapel[436]) oder in Point Albino in Kanada[437]). Auch in den Ausströmungen amerikanischer Vulkane hat Boussingault die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff feststellen können; in den meisten Fällen wird aber vermutlich solcher vulkanischer Schwefelwasserstoff durch den Sauerstoff der Luft oder das gleichzeitig vorhandene Schwefeldioxyd zu Schwefel oxydiert werden. Schwefelwasserstoff kommt ferner im Erdöl vor und bildet sich bei dessen Destillation aus anderen Schwefelverbindungen. Gelöst finden sich mitunter beträchtliche Mengen Schwefelwasserstoff in den „Schwefelquellen"*), und zwar teils in freier Form, teils in Salzform als Hydrosulfid-Ion HS′ (Auerbach[601])). Aber auch in mehr oder weniger stagnierenden Meeresteilen, wie z. B. im Schwarzen Meere und in einzelnen Teilen der Ostsee (bei Stockholm), bzw. in Flüssen, z. B. in der Oder (Lüning[437a])) enthält das Wasser in größeren Tiefen Schwefelwasserstoff. Im Schwarzen Meer sind in 200 m Tiefe 215 cm^3, in 500 m Tiefe gar 570 cm^3 H_2S auf 1 Liter gefunden worden (Arrhenius[438]) Zelinsky[439])). Die Frage, ob der Schwefelwasserstoff dieser Quellen und Wässer von der Zerstörung von Sulfaten [440]) oder Sulfiden herrührt oder von Fäulnisvorgängen, ist noch ungeklärt. Sicher ist, daß Schwefelwasserstoff sich in der Natur überall da bildet, wo S-haltige organische Verbindungen, z. B. Eiweißstoffe, unter dem Einfluß von Mikroorganismen und bei Abschluß von Luft oder bei vermindertem Luftzutritt faulen[441]). In den Schwefelquellen finden sich die „Schwefelbakterien" (siehe S. 136). Aber während man sie früher für die Bildung des Schwefelwasserstoffs in den Wässern verantwortlich machte (aus den im Wasser gelösten Sulfaten[442])), weiß man nach den Untersuchungen Winogradskys[443]), daß die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff vielmehr eine Existenzbedingung dieser „Thiobakterien" ist, indem

*) Vgl. für Deutschland deren Zusammenstellungen und Analysen in dem vom Kaiserl. Gesundheitsamte herausgegebenen „Deutschen Bäderbuch", Leipzig 1907.

sie in einem eigentümlichen atmungsähnlichen Vorgang den Schwefelwasserstoff zu Schwefel und zu Sulfation zu oxydieren vermögen; diese eigenartige Assimilation soll die Energiequelle für diese Bakterien sein. Daneben gibt es noch, besonders in stehenden Gewässern, Mikroorganismen[444]), [445]), die Sulfat zu H_2S reduzieren können[446]). Über die Bildung von Schwefelwasserstoff bei Gärungen vgl. Pozzi-Escot[447]), [448]). Auch Fermenten hat man die Fähigkeit zugeschrieben, die Reaktion zwischen Schwefel und Wasser derart zu katalysieren, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Schwefelwasserstoff vor sich geht.

Bildung und Darstellung. Für die Bildung von Schwefelwasserstoff kommen folgende Reaktionen in Betracht:

1. Synthese aus Schwefel und Wasserstoff. Leitet man durch hocherhitzten, am besten siedenden Schwefel Wasserstoff, oder führt man Schwefeldampf und Wasserstoffgas durch Rohre, die man über 400° erhitzt[435]), [449]), [450]), [452]), [458]), oder leitet ihn über erhitzte poröse Stoffe, so bildet sich Schwefelwasserstoff.

Nach Norrish und Rideal[458a]) gehen bei diesem Vorgange zwei Reaktionen nebeneinander her, von denen die eine in der Gasphase proportional dem Wasserstoffdrucke, die andere an der Oberfläche des Schwefels unabhängig von demselben verläuft. O_2 beeinflußt diese Reaktion katalytisch. Seine Wirkung ist abhängig von Konzentration und Temperatur. Mehr als 10 % O_2 zerstören bei 265° die Reaktion, während bei 285° bereits 7 % die gleiche Wirkung ausüben.

Die Reaktion

$$2\,H_2 + S_2 \rightleftarrows 2\,H_2S$$

ist eine umkehrbare, da andererseits Schwefelwasserstoff bei diesen Temperaturen merklich dissoziiert ist; sie wird weiter unten (S. 228ff.) im Zusammenhang mit der Dissoziation von H_2S besprochen. Wo der unvermeidlich große Überschuß an Wasserstoff nicht stört, kann man dieses Verfahren sehr wohl auch zur Darstellung von Schwefelwasserstoff benützen (vgl. z. B. Pollitzer[453])), da die Synthese nach Tiede und Schleede[453a]) recht gute Ausbeuten ergibt. Auf derselben Grundlage kann man nach Vournasos[454]), [455]) durch Erhitzen von Natriumformiat (das dabei in Oxalat und Wasserstoff zerfällt) mit Ätznatron und Schwefel auf etwa 400° Schwefelwasserstoff erhalten. Wasserstoff in statu nascendi soll sogar[456]), [432]), [457]) ebenso wie „aktiver" Wasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel zu hydrieren vermögen. Durch den elektrischen Funken wird, wie nach der Lage des Gleichgewichts selbstverständlich, rasche Vereinigung von Wasserstoff und Schwefeldampf erzielt[458]), [459]). Die Vorgänge bei der dunklen elektrischen Entladung in S_2-H_2-Gemischen hingegen (siehe weiter unten) sind verwickelter Natur[460]), [461]).

2. Bei der Reduktion von Schwefelverbindungen mit Wasserstoff entsteht im allgemeinen als Endprodukt Schwefelwasserstoff. Die Reduktion von Schwefeldioxyd durch Wasserstoff zu Schwefel und Schwefelwasserstoff erfolgt nur bei Entzündung bei gleichzeitiger Gegenwart von Luft[462]); möglich, daß — wie Berthelot[463]) meint — die hohen Temperaturen der Knallgasverbrennung für die Reduktion notwendig sind. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch Wasserstoff bei höherer Temperatur unter geeigneten Bedingungen bis zu H_2S reduziert (siehe weiter unten). Beim Durchleiten von

feuchtem Wasserstoff durch hocherhitzte Porzellanröhren konnte, wahrscheinlich wegen der Reduktion des Bariumsulfats der Glasur, gelegentlich Bildung von Schwefelwasserstoff beobachtet werden[464]).

3. Jodwasserstoff vermag in Gasform oder in sehr konzentrierten wässerigen Lösungen Schwefel zu Schwefelwasserstoff zu reduzieren (Hautefeuille[431]), Berthelot[465]), [466])). Diese Reaktion verläuft nur bis zu einem Gleichgewicht (siehe S. 236).

4. Beim Erhitzen wasserstoffreicher organischer Verbindungen mit Schwefel entsteht Schwefelwasserstoff[467]). So geben Kohlenwasserstoffe allgemein beim Erhitzen mit Schwefel H_2S, z. B. Naphthalin über 220°, aber auch Anilin, Chinolin, Pyridin, Phenol[328]), Glucose, Glyzerin[47]) zersetzen sich beim Erhitzen mit Schwefel über etwa 150°. Beim Erwärmen (Trockendestillation) organischer Verbindungen, die S und H enthalten, oder bei ihrer langsamen Oxydation unter beschränktem Luftzutritt entsteht H_2S (Faulen von Eiweißstoffen u. dgl., Kochen von Milch). Einige Bakterienarten (aërobe Bakterien) vermögen diese Reaktion zu beschleunigen (siehe oben S. 136). Es ist wiederholt vorgeschlagen worden, ähnliche Bildungsarten zur bequemen Darstellung von H_2S zu benützen, wenn es auf die Reinheit des Gases nicht sehr ankommt. So erhält man durch Erhitzen von Schwefel mit Paraffin[468]), [422]), [469]) (wobei man Vorsichtsmaßregeln gegen das „Stoßen" der Schmelze wegen ungleichmäßiger Entwicklung treffen muß) oder mit Rohöl oder Naphta[470]), [471]) oder mit Rindstalg[471]) mehr oder weniger unreines Schwefelwasserstoffgas. Zum Teil hierher, zum Teil in die 1. Gruppe gehört der Vorschlag[472]), mittels Durchleiten von Leuchtgas durch siedenden Schwefel Schwefelwasserstoff darzustellen; natürlich ist das so erhaltene Gas sehr unrein.

5. Die Bildung von geringen Mengen von Schwefelwasserstoff beim Kochen von Wasser mit Schwefel, wahrscheinlich unter Mitwirkung der Alkalien des Glases, wurde schon oben (S. 211f.) besprochen. Bei höheren Temperaturen reduziert Wasserdampf etwa beim Durchleiten durch glühende Röhren Schwefeldampf, es entsteht Schwefelwasserstoff neben Schwefeldioxyd (s. S. 212) (Hartmann[472a])). Arsenwasserstoff (siehe dieses Handbuch Band III/3, 506) und Antimonwasserstoff liefern mit Schwefel besonders beim Erwärmen Sulfide und Schwefelwasserstoff. Da aber diese Wasserstoffverbindungen schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur leicht dissoziieren, handelt es sich eigentlich um eine Synthese von Schwefelwasserstoff aus Schwefel und Wasserstoff.

Eine ähnliche Bildungsweise des Schwefelwasserstoffs wie aus Schwefeldampf und Wasserdampf ist die aus Schwefelkohlenstoff (der ja schon bei nicht allzu hohen Temperaturen beträchtlich dissoziiert ist) und Wasserdampf

$$CS_2 + 2\,H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,H_2S.$$

Diese Reaktion führt wahrscheinlich unterhalb 450° zu einem Gleichgewicht, denn sie wird erst oberhalb dieser Temperatur oder unter hohem Druck im Einschmelzrohr annähernd vollständig. Nach Schlagdenhauffen[473]), [474]) und Witzek[475]) (vgl. auch [419]) verläuft sie nicht vollkommen glatt, sondern es entstehen auch noch Kohlenoxysulfid, Kohlenoxyd, Schwefel und andere Nebenprodukte [433]). Bei der Darstellung von COS aus thiokarbaminsaurem Ammoniak und Salzsäure ensteht als Nebenprodukt nach Stock und Kuß[475a]) H_2S, der sich auch durch Einwirkung von Wasser auf COS langsam bildet. Auch bei der Zersetzung der Sulfide der Eisengruppe durch Wasserdampf bei Rotglut (s. weiter unten) bildet sich Schwefelwasserstoff.

6. Schwefelwasserstoff ist eine sehr schwache Säure; ihre Salze, Sulfide und Hydrosulfide werden durch stärkere Säuren zersetzt und liefern dabei, wenn man keine oxydierende Säure verwendet, Schwefelwasserstoff: $S'' + 2H^{\cdot} \rightarrow H_2S$. Dieses Verfahren ist das wichtigste zur Darstellung des Gases. Da es sich um eine Ionenreaktion handelt, darf man natürlich nur verdünnte Säuren verwenden. Leicht lösliche Sulfide, wie die der Alkalimetalle, sind nicht vorteilhaft, weil sie bei der Zersetzung z. B. mit Salzsäure leicht auch Wasserstoffpolysulfide geben[476]).

Bei der Zersetzung der schwerlöslichen Sulfide, z. B. FeS, durch Säuren werden die Gleichgewichte

$$FeS_{fest} \rightleftarrows FeS_{gelöst} \rightleftarrows Fe^{\cdot\cdot} + S'',$$

fortwährend nach rechts verschoben, indem die hinzugefügten $H^{\cdot}$-Ionen die S''-Anionen wegfangen; Schwefelwasserstoff ist nämlich als schwache Säure nur sehr wenig nach dem Schema $H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS'$ und noch weniger nach $H_2S \rightleftarrows 2H^{\cdot} + S''$ ionisiert, so daß immer mehr FeS in Lösung gehen wird. Außer Ferrosulfid werden die schwerlöslichen Sulfide von Mangan und Zink durch verdünnte Mineralsäuren unter H_2S-Bildung zersetzt, während für die Sulfide von Kupfer, Silber und Quecksilber und allgemein für alle Sulfide, deren Löslichkeitsprodukt kleiner ist als etwa $5 \cdot 10^{-28}$, die Reaktion praktisch nicht mehr vor sich geht. Man kann aber aus diesen Sulfiden durch Wasserstoffion Schwefelwasserstoff entwickeln und die Reaktion $M_2S + 2H^{\cdot} \rightleftarrows H_2S + 2M^{\cdot}$ von links nach rechts praktisch vollständig vor sich gehen lassen, wenn man nicht nur durch Erhitzen dafür sorgt, daß die Konzentration von H_2S sehr gering bleibt, was hier wegen des geringen Löslichkeitsprodukts nicht genügt, sondern einen Kunstgriff[477]),[478]),[479]) anwendet: Man setzt nämlich ein unedles Metall, z. B. Zink, zu der sauren Lösung hinzu. Die Reaktion $2M^{\cdot} + Zn \rightarrow 2M + Zn^{\cdot\cdot}$ fängt dann die Kationen des edleren Metalles weg, und die Zersetzung geht in diesem Falle fast ohne Gegenreaktion vor sich.

Aus Sulfiden, deren Metalle unlösliche oder schwer lösliche Hydroxyde geben, und die als Salze von schwachen Basen mit der schwachen Säure Schwefelwasserstoff stark zur Hydrolyse neigen, läßt sich Schwefelwasserstoff einfach durch Zersetzen mit Wasser gewinnen. So gibt z. B. Aluminiumsulfid, das man durch Zusammenschmelzen der Bestandteile leicht rein erhalten kann, schon in der Kälte mit Wasser einen Strom von recht reinem Schwefelwasserstoff (Fonzès-Diacon[480]),[481])). Ebenso gibt Magnesiumsulfid, und beim Erwärmen auch Magnesiumhydrosulfid $Mg(SH)_2$ mit Wasser Schwefelwasserstoff (s. weiter unten).

Schließlich ist noch zu erwähnen, daß Schwefelwasserstoff durch Behandlung von CaS oder BaS mit CO_2 gewonnen werden kann. Anstelle des Kohlendioxyds kann auch Magnesiumchlorid benutzt werden, wobei sich dann Magnesiumhydroxyd abscheidet. Auch durch Einwirkung von doppelt kohlensaurem Natron auf Schwefelnatrium entsteht H_2S neben Soda.

Die Darstellung von Schwefelwasserstoff im Laboratorium geschieht in der Regel nach dem Verfahren 6, und zwar durch Zersetzen von Eisensulfid (dem billigsten in Betracht kommenden Metallsulfid) mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Geeignete Apparate für die Entwicklung von H_2S-Gas aus Sulfiden und Säuren sind in sehr großer Anzahl angegeben worden, da es ja das wichtigste Reagens für analytische Zwecke ist. Natürlich kann jeder Gasentwicklungsapparat benützt werden, z. B. ein gewöhnlicher Kippscher

Die Neukonstruktionen bezwecken bessere Ausnützung des Sulfids, größere Leistung ohne Neufüllung, bessere Regelung des Druckes und tunlichste Vermeidung der Nachentwicklung des unangenehm riechenden und giftigen Gases. Hier sei nur auf die Apparate von Ostwald[482]), abgeändert von Browne und Michling[483]) von Küster[484]) und auf die ausführliche Zusammenstellung der Literatur über H_2S-Entwickler von Schuyten[485]) hingewiesen.

Reinigung des Schwefelwasserstoffs von AsH_3. Das aus FeS und Schwefelsäure oder Salzsäure hergestellte Gas enthält neben anderen minder wichtigen Verunreinigungen fast immer (besonders zu Beginn der Entwicklung) Arsenwasserstoff. Das As stammt in der Regel aus den verwendeten Säuren, zum Teil aber auch aus dem Ferrosulfid[486])[487])[488]); zudem enthält dieses meist etwas überschüssiges Eisen, das mit der Säure Wasserstoff entwickelt, so daß dieser mit dem gefällten Arsensulfid Arsenwasserstoff bilden kann. Diese Verunreinigung stört besonders bei gerichtlich-chemischen Analysen, und es sind deshalb sehr viele Vorschläge gemacht worden, um das Gas von AsH_3 zu befreien. Durchleiten durch glühende Porzellanrohre, wobei AsH_3 dissoziiert (Bd. III, S. 505), bewirkt keine vollständige Reinigung[489]); ebensowenig einfaches Waschen des Gases mit erwärmter Salzsäure[490]),[491]). Besser ist das Überleiten des unreinen Gases über auf 300^0—400^0 erhitztes Kaliumsulfid, wobei der Arsenwasserstoff in Form von Thioarsenaten gebunden wird (v. d. Pfordten[492])). Sehr wirksam ist das von Jacobsen[493]) vorgeschlagene langsame Überleiten des vorher getrockneten Gases über festes Jod. AsH_3 gibt mit J Arsenjodür und Jodwasserstoff, der zusammen mit mitgerissenem Joddampf durch Waschen mit Wasser entfernt wird[494]). Allerdings ist auch der Schwefelwasserstoff selbst nicht ganz ohne Einwirkung auf das feste Jod[453]), aber da sich hier bei gasförmigen Stoffen auch wieder nur HJ bildet, der durch Wasser leicht zurückgehalten werden kann, so ist dies fast immer ohne Belang.

Diese Reinigungsverfahren haben an Wichtigkeit verloren, seit man (nach Einführung des Kontaktverfahrens) sich leicht vollkommen As-freie Schwefelsäure verschaffen kann. Arsenfreies Ferrosulfid kann man auch durch Zusammenmischen von reinem Eisen mit gut gewaschenem Schwefel selbst herstellen.

Andere Darstellungsverfahren. Außer Ferrosulfid wird zur Darstellung von H_2S auch Antimonsulfid Sb_2S_3 verwandt, das durch konzentrierte Salzsäure in der Wärme zersetzt wird. Das aus Grauspießglanz oder aus dem „Antimonium crudum“ des Handels gewonnene Gas ist ziemlich unrein, man muß daher synthetisch aus Sb und S hergestelltes Sulfid benutzen, das aber leicht Überschuß an Sb enthält und dann mit Wasserstoff verunreinigten H_2S liefert[495]). Technisch wichtig ist die Darstellung von H_2S aus SO_2 und Kohle bei Gegenwart von Wasser.

Recht reinen Schwefelwasserstoff erhält man auch aus den Sulfiden von Barium oder Calcium mit As-freier verdünnter Salzsäure (Mohr[496]), Fresenius[497]) Otto[491])). Besonders bequem ist das auch im Handel erhältliche, in Würfelchen gepreßte BaS oder CaS (Winckler[498])*). Andere Vorschläge vgl. bei [499]),[500]),[501]). Hier seien noch zwei vielgebrauchte und empfehlenswerte Methoden erwähnt; Divers und Shimidzu[502]) leiten den in gewöhn-

*) Man muß aber bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff aus Erdalkalisulfiden häufig auf eine Verunreinigung des Gases mit CO_2 gefaßt sein (vgl. z. B. [716])).

licher Weise aus FeS entwickelten, also unreinen Schwefelwasserstoff in eine Suspension von Magnesia (MgO) in Wasser. Das Magnesiumoxyd löst sich unter Bildung von Magnesiumhydrosulfid auf, und nach dem Abfiltrieren kann man durch einfaches Erhitzen der klaren Lösung von $Mg(SH)_2$ auf etwa 60° bis 65° einen regelmäßigen Strom von ziemlich reinem Schwefelwasserstoff erhalten. Während dieser Entwicklung fällt $Mg(OH)_2$ aus, das wieder benützt werden kann (vgl. auch [503]). Habermann[504]) empfiehlt, Calciumsulfid nicht direkt mit Salzsäure zu behandeln, sondern es mit Magnesiumchlorid und etwas Wasser zu einem Brei zu mischen, der bei geringem Erhitzen zunächst nach der Gleichung $MgCl_2 + 2H_2O = Mg(OH)_2 + 2HCl$ Salzsäure liefert, die das Calciumsulfid unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Da die erste Reaktion nur in der Wärme vor sich geht, so hat dieses Verfahren den Vorteil, daß die Entwicklung beim Abstellen der Flamme sofort aufhört.

Um vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas darzustellen, kann man sich einer der letztgenannten Verfahren bedienen, muß aber noch diejenigen Verunreinigungen entfernen, die bei der gewöhnlichen analytischen Verwendung des Gases nicht stören. Es sind dies hauptsächlich Wasserdampf, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Zum Trocknen von Schwefelwasserstoff darf man konzentrierte Schwefelsäure nicht verwenden, weil er mit dieser reagiert (s. S. 236). Auch Trocknen mit $CaCl_2$ ist nicht einwandfrei (wegen Bildung von CaS und HCl)*), Phosphorpentoxyd reagiert, wenn es vollkommen rein ist, nicht mit Schwefelwasserstoff, wohl aber wenn Phosphor beigemengt ist[507]). Spuren von Sauerstoff kann man aus dem Gas mit Chromochloridlösung entfernen, worauf man den entstandenen Chlorwasserstoff mit K_2S-Lösung wegwaschen muß (v. d. Pfordten[505]),[506])). Man wird es aber im allgemeinen vorziehen, die sogenannten „permanenten" Gase und die letzten Spuren Wasser gleichzeitig zu entfernen, indem man das vorgereinigte Gas in einem Kohlensäure-Äthergemisch verflüssigt und fraktioniert destilliert[508]),[509]). Wenn viel Wasserstoff zugegen ist, könnte man H_2S in flüssiger Luft kondensieren und den Wasserstoff durch Evakuieren entfernen.

Schwefelwasserstoffgas darf nur, wenn es völlig trocken, ferner völlig frei von Sauerstoff oder Luft ist[510]), über Quecksilber aufgefangen werden (vgl. S. 238), mit dem es sonst rasch reagiert.

Physikalische Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch.

Die Dichte von Schwefelwasserstoffgas beträgt $1{,}1906 \pm 0{,}0005$ (bezogen auf Luft gleich 1); ein Liter Schwefelwasserstoff wiegt daher unter Normalbedingungen (0°, 760 mm Druck, 45° geographische Breite und Meeresniveau) 1,5392 g.

Zu hoch sind die älteren Werte für die Dichte von Gay Lussac und Thénard (1,1912) und von Davy (1,1967). Leduc[111]) fand als Mittelwert mehrerer Präzisionsbestimmungen $1{,}1895 \pm 0{,}0004$. Da aber die Darstellungsverfahren (aus Antimonit und Salzsäure) und die Verwendung von Calciumchlorid zum Trocknen bei diesen Versuchen nicht einwandfrei erscheinen und das Gas etwa 0,1 Proz. Wasserstoff enthielt (hierfür und für den geringen Gasgehalt des evakuierten Dichteballons sind keine Korrekturen angebracht worden), ist diese Zahl sicher zu niedrig. Baume und

*) Diese Reaktion tritt aber vielleicht nur dann ein, wenn das verwendete $CaCl_2$ CaO enthält.

Perrot[511]) haben für die Dichte von Schwefelwasserstoff, der nach verschiedenen Verfahren bereitet und durch fraktionierte Destillation gereinigt war, mit einem Ölmanometer im Mittel den oben angeführten Wert gefunden (vgl. [512])).

Schwefelwasserstoff gehört zu den weniger kompressiblen Gasen (etwa wie Chlor); immerhin zeigt er auch unter Normalbedingungen wesentliche Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz. Experimentelle Bestimmungen der Kompressibilität von Schwefelwasserstoff liegen wenige vor. Regnault[513]) bestimmte das Verhältnis von pv für 722 und 1410 mm Druck bei $7{,}7^0$ zu 1,0183. Entsprechende Messungen führte Leduc in Gemeinschaft mit Sacerdote[495]) bei 16^0 und 100^0 aus; doch war deren Genauigkeit durch mögliche Adsorption an den Glaswänden und auch dadurch beeinträchtigt, daß das Gas etwas Wasserstoff enthielt. Jedenfalls erlauben diese Ergebnisse noch nicht, den Wert der Abweichung vom Mariotteschen Gesetz mit Sicherheit anzugeben und daraus durch Reduktion der gemessenen Dichte die Grenzdichte in Übereinstimmung mit dem Molekulargewicht zu berechnen. Allerdings führt auch die Berechnung der Kompressibilität nach empirischen Formeln aus den kritischen Konstanten (Leduc[512]) zu ähnlichen zu hohen Werten für das Molekulargewicht, so daß möglicherweise die Dichtebestimmungen infolge eines konstanten Fehlers zu hoch ausfielen. Immerhin wäre eine neue Präzisionsmessung der Kompressibilität von Schwefelwasserstoff bei schwachen Drucken zur Aufklärung dieser Abweichungen notwendig.

Die Zähigkeit (innere Reibung) von Schwefelwasserstoffgas ist (aus den Messungen Grahams berechnet) in absoluten Einheiten bei 0^0 $\eta = 1154 \cdot 10^{-7}$, bei 20^0 $1300 \cdot 10^{-7}$, also etwa 0,6 der des Sauerstoffs[514]),[515]) (vgl. auch die Diffusionsversuche von Hood[517])). Eine neuere Untersuchung von Rankine und Smith[517a]) ergab η bei $0^0 = 1175 \cdot 10^{-7}$, bei $100^0 = 1610 \cdot 10^{-7}$. Ferner berechnen sich unter Zugrundelegung der kinetischen Gastheorie für Schwefelwasserstoff unter Normalbedingungen folgende Größen: die mittlere Molekulargeschwindigkeit ist 409 m/sec, die mittlere freie Weglänge $600 \cdot 10^{-8}$ cm (nach Valentiners Berechnung[1039a]) 411,9 m/sec bzw. $375 \cdot 10^{-8}$ cm), der Molekeldurchmesser (nach Exner) $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm[516]). Über den Diffusionskoeffizienten durch wässerige Gelatine vgl. Hagenbach[518]). Für das Wärmeleitvermögen von Schwefelwasserstoff fand Eucken[518a]) bei 0^0 $3{,}045 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec. Grad}}$

Die spezifische Wärme von Schwefelwasserstoff bei konstantem Druck hat nur Regnault[513]) direkt gemessen, und zwar nach seiner Durchströmungsmethode. Er fand zwischen 11^0 und 200^0 $c_p = 0{,}24318$, entsprechend einer mittleren Molekularwärme von $C_p^{105^0} = 8{,}28$. Aus den gemessenen Werten für das Verhältnis $k = C_p/C_v$ kann man unter Anwendung der Beziehung $C_p - C_v = R$ (die allerdings nur für ein ideales Gas gilt) annähernde Werte für C_p berechnen. Aber dabei kann schon ein geringer Fehler von k recht beträchtliche Fehler für C_p zur Folge haben. Aus dem weiter unten abgeleiteten Mittelwerte $k = 1{,}32$ für 20^0 würde sich $C_p = 8{,}04$ berechnen, was unter Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes annähernd mit Regnaults Wert übereinstimmt.

Für das Verhältnis k der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen liegen die folgenden Messungen vor: (s. umstehende Tabelle).

Gegen die Methode von Assmann, die auf den periodischen Schwin-

gungen einer Flüssigkeitssäule beruht, lassen sich Einwendungen erheben*), so daß, abgesehen von dem älteren Wert Massons, nur die vier letztangeführten in Betracht kommen. Die starke Abhängigkeit von k vom Druck, die Thibaut gefunden hat, scheint für ein Gas, das relativ wenig vom Mariotteschen Gesetz abweicht, wie Schwefelwasserstoff, zu groß. Als Mittelwert wird man vorläufig bei Zimmertemperatur $k = 1{,}32$ annehmen können. Die Abhängigkeit von k von der Temperatur haben Preuner und Schupp[280]) verfolgt, und bei 137° $k = 1{,}297$, bei 227° 1,280, bei 280° 1,265, also eine beträchtliche Abnahme gefunden.

Autor	Methode	Temperatur	Druck	k
Masson[520])	Schallgeschwindigkeit	0°	1 Atm.	1,258
Müller[521])	Assmanns Methode	10° bis 40°	1/3 bis 1 Atm.	1,276
Capstick[522])	Kundts Schallwellen	Zimmertemp.	1 Atm.	1,340
Thibaut[519])	„	20°	1 Atm.	$1{,}337 \pm 0{,}01$
Derselbe	„	20°	1/3 Atm.	$1{,}322 \pm 0{,}005$
Preuner und Schupp[280])	„	20°	1 Atm.	1,315

Die spezifische Wärme von Schwefelwasserstoff bei konstantem Volumen ist direkt bisher noch nicht gemessen worden. Aus den obigen Mittelwerten für C_p und für k würde sich für die Molekularwärme bei konstantem Volumen bei Zimmertemperatur etwa $C_v = 6{,}10$ ergeben, aus Thibauts Bestimmungen, unter Anwendung von $C_v = C_p - R$, 5,89 bis 6,16 berechnen. Bemerkenswerterweise ist die Molekularwärme von Schwefelwasserstoff sehr nahe gleich derjenigen von Wasserdampf.

Refraktion und Dispersion. Für die Brechungszahl von Schwefelwasserstoffgas (auf Normalbedingungen bezogen) liegen folgende Beobachtungen vor:

Autor	Methode	Lichtart	n_0
Arago (nach Dufet) . .	—	weißes Licht	1,000636
Dulong[525])	Jamins Methode	„	1,000644
Mascart[526]), [527])	Talbots Streifen	D-Linie	1,0006233
Croullebois [528])	modif. Interferenzmethode	weißes Licht	1,000639
Derselbe	—	C-Linie	1,000599
Derselbe	—	E- „	1,000647
Derselbe	—	G- „	1,000691
Derselbe, umgerechnet und korr. nach Bleekrode[529])	—	D- „	1,000639

Wesentlich genauer als diese älteren Bestimmungen sind die sehr sorgfältigen Messungen, die Mr. und Mrs. Cuthbertson[530]) nach der Jaminschen Methode mit sehr reinem Schwefelwasserstoff angestellt haben. Danach ist, reduziert auf 0° und 760 mm Druck, die Brechungszahl für Licht von der Wellenlänge 0,54607 μ $n = 1{,}00064993 \pm 0{,}000002$ (bezogen auf Luft gleich 1,0002936). Diese Forscher bestimmen nach der gleichen Methode die Dispersion von Schwefelwasserstoff und finden für die Brechungszahl (diesmal bezogen auf Gas von idealem Gaszustand!):

Linie	C	Hg	Hg	F
Wellenlänge	0,6563	0,5790	0,5461	0,4161 μ
n	1,00063622	1,00064117	1,00064403	1,00065098

*) Vgl. z. B. Haber „Technische Gasreaktionen", S. 219.

Diese Zahlen lassen sich durch die Cauchysche Dispersionsformel nicht zusammenfassen, wohl aber durch die folgende:

$$n = 1 + \frac{4{,}834 \cdot 10^{27}}{7808 \cdot 10^{27} - 9 \cdot 10^{28}/\lambda^2}$$

(wo die Brechungszahl für $\lambda_\infty n_\infty = 1{,}00061917$ wird). Daraus berechnet sich für Natriumlicht, bezogen auf Luft und korrigiert auf die tatsächliche Dichte des Gases unter Normalbedingungen, $n_D = 1{,}0006442$, was mit dem Werte von Croullebois annähernd übereinstimmt; ferner für die Molekularrefraktion des gasförmigen Schwefelwasserstoffes nach der Lorenz-Lorentzschen Formel $R^D = 9{,}49$, nach der (n—1)-Formel $R^D = 14{,}23$.

Die Dielektrizitätskonstante von gasförmigem Schwefelwasserstoff scheint noch nie gemessen worden zu sein. Wenn man annimmt, daß vom Gebiet des roten Lichtes an keine anomale Dispersion (Absorption) stattfindet, so würde die Anwendung der Maxwellschen Beziehung $DC = n^2_\infty$ einen Annäherungswert für die Dielektrizitätskonstante ergeben. Aus n_∞ der Cuthbertsonschen Dispersionsformel berechnet sich so $\varepsilon = 1{,}00123$ mit der durch das häufige Versagen der Extrapolation gegebenen Unsicherheit. Eine andere Möglichkeit der Berechnung der Dielektrizitätskonstante von gasförmigem Schwefelwasserstoff beruht auf der Gleichheit der für den flüssigen und für den gasförmigen Zustand berechneten Konstanten der Clausius-Mossottischen Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \times \frac{1}{d} = K.$$

Aber aus der für flüssigen Schwefelwasserstoff berechneten Konstanten $K = 0{,}838$ (s. S. 227) würde sich für die Dielektrizitätskonstante von Schwefelwasserstoffgas ein ganz unmöglicher Wert (etwa 5) ergeben.

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes durch H_2S konnten Kundt und Röntgen[531]) bei 20° und 20 Atm. Druck beobachten, aber nicht messen.

Die Lichtabsorption durch H_2S im ultravioletten Gebiete haben Liveing und Dewar[534]) und ferner Varley[533]) untersucht, im ultraroten Gebiete Rubens und v. Wartenberg[535]).

Für die Ionisation von Schwefelwasserstoffgas durch γ-Strahlen und Röntgenstrahlen fand Eve[536]), daß sie für Röntgenstrahlen 0,9, für γ-Strahlen 1,23 der in Luft hervorgerufenen beträgt.

Die Minimalpotentiale für den Durchgang der stillen elektrischen Entladung unter Atmosphärendruck bestimmte Riesenfeld[537]), die Durchschlagsspannung Carr[537a]).

Schwefelwasserstoff ist diamagnetisch. Die Magnetisierungskonstante haben Toepler und Henning[532]) nach der modifizierten Methode von Quincke zu $-0{,}175 \cdot 10^{-10}$ bestimmt. Die magnetische Suszeptibilität von Schwefelwasserstoff ist demnach $\varkappa = 0{,}034 \cdot 10^{-6}$.

Die Adsorption bzw. Absorption von Schwefelwasserstoff durch Holzkohle hat Saussure[538]), durch Tier- und Kokosnusskohle Hempel und Vater[538a]), in Kautschuk Venable und Fuwa[538b]), in verschiedenen Zeolithen Friedel[538c]), in Platin Graham[538d]), in Palladium Maxted[538e]) untersucht, an Glaswänden gelegentlich Magnusson[539]).

Flüssiger und fester Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff gehört zu den leichter kondensierbaren Gasen: schon Faraday[540]) gelang es 1823, das Gas zu verflüssigen, indem er in den einen Schenkel einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre FeS, in den anderen Salzsäure brachte, zuschmolz und nach dem Vermischen den einen Schenkel durch eine Kältemischung abkühlte. In einem ähnlichen einfachen Apparat erhielten Kamp[541]) und Bunsen[542]) 1839 flüssigen Schwefelwasserstoff, indem sie Wasserstoffpersulfid durch Wasser langsam zersetzen ließen, während Melsens[543]) Absorption durch Holzkohle, die nachher erhitzt wird, empfahl. Heute kann man leicht Schwefelwasserstoff unter gewöhnlichem Druck durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Äther verflüssigen, wie nach den folgenden Dampfdruckwerten selbstverständlich ist.

Flüssiger Schwefelwasserstoff bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, die bei — 61° siedet. Sie erstarrt bei geringer weiterer Abkühlung zu weißem kristallinischem festem Schwefelwasserstoff, der bei — 83° schmilzt.

Die kritische Temperatur von Schwefelwasserstoff ist +100°, der kritische Druck beträgt 89 Atmosphären. Die kritische Dichte soll 0,31 betragen.

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus den zuverlässigsten der folgenden Bestimmungen:

Autor	Methode	Schmelzpunkt	Siedepunkt	krit. Temperatur	krit. Druck
Faraday[544])	Alkoholtherm.	—85,6°	—73,5°	—	—
Regnault[513])	Luftiherm.	—	—61,8°	—	—
Dewar[545])	Thermoel.	—	—	+100,2°	92 atm.
Olszewski[546])	CS_2-Therm.	—91°	—63,5°	+100°	88,7 atm.
Olszewski[547])	—	—	—61,5°	—	—
Leduc und Sacerdote[495])	—	—	—	+100,0°	90 atm.
Ladenburg und Krügel[548])	Thermoel.	—82,9°	—60,4°	—	—
Forcrand und Fonzès-Diacon[481])	Toluoltherm. interpol.	—86°	—61,6°	—	—
Mc Intosh und Steele[549])	H_2-Therm.	—	—60,2°	—	—
Magri[550])	—	- 83°	—60° bis —62° inkonstant	—	—
Scheffer[551])	—	—	—	+99,6	88,3 atm.
Schnerr[552])	—	—	—	+100,43	—
Beckmann und Waentig[553])	—	—82,3°	—	—	—
Cardoso[554])	—	—	—	100,4°	89,3
Steele und Bagster[554 a])	—	—	—61,0°	—	—
Bagster[554 b])	—	—82°	—	—	—
Cardoso und Arni[554 c])	—	—	—	+100,4°	89,05
Estreicher und Schnerr[554 d])	—	—	—	+100,43	—
Baume[554 e])	—	—82,9° bis —82,6°	—	—	—
Cardoso[554 f])	—	—	—	—	88,90

Dazu ist folgendes zu bemerken: Für den Schmelzpunkt ist wegen der nicht ganz verläßlichen Temperaturmessung (Toluolthermometer) der französischen Autoren dem Wert von Magri der Vorzug gegeben, der mit fast allen neueren Bestimmungen ausgezeichnet stimmt. Auffallend ist hier der um mehr als 8⁰ zu niedrige Wert des Krakauer Gelehrten. Eine neue Präzisionsbestimmung des Schmelzpunktes wäre erwünscht. Für den Siedepunkt gibt Olszewski in seiner „historischen Skizze" (1908) einen um 2⁰ höheren Wert an als im Jahre 1890, daher sind beide Werte hier aufgenommen. De Forcrand und Fonzès-Diacon haben in ihrer ersten Veröffentlichung[555]) als Siedepunkt —61⁰ für 773 mm Druck als Endwert gegeben, in der kurze Zeit darauf erfolgten ausführlicheren Publikation[481]) nur den oben angegebenen Wert. Die niedrigen Werte sind zuverlässiger (natürlich mit Ausnahme des von Faraday bestimmten, dessen Thermometereichung durch Extrapolation von der gewöhnlichen Temperatur hinab sicherlich falsch ist), weil in flüssigem Schwefelwasserstoff sehr leicht Überhitzung eintritt. Die Unsicherheit im Siedepunkt beträgt aber noch immer etwa 1⁰. Ziemlich gut ist die Übereinstimmung der kritischen Werte. Hier mußte für den kritischen Druck den sorgfältigen Bestimmungen von Scheffer und von Cardoso der Vorzug gegeben werden, da die Zahlen von Leduc und Sacerdote wegen Beimengung von Wasserstoff ein wenig zu hoch ausgefallen sein dürften.

Die kritische Dichte hat Goldhammer[556]) mit Hilfe einer aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände nach Mathias aufgestellten empirischen Extrapolationsformel zu 0,3103 berechnet; eine experimentelle Bestimmung von kritischem Volum oder kritischer Dichte liegt nicht vor.

Aus den kritischen Werten lassen sich Annäherungswerte für die Konstanten a und b der van der Waalsschen Zustandsgleichung berechnen, und zwar unter Zugrundelegung der Olszewskischen Messungen[547])

$$a = 0{,}00888 \qquad b = 0{,}001926.$$

Es sind aber a und b wahrscheinlich von der Temperatur abhängig, und eine Kontrolle dieser Werte durch die Bestimmung der Abweichungen des Schwefelwasserstoffes vom Mariotteschen Gesetz (nach dem Vorgang von D. Berthelot) wäre erwünscht.

Den Dampfdruck von flüssigem (zum Teil auch festem?) Schwefelwasserstoff haben bei niedrigen Temperaturen Mac Intosh und Steele und gelegentlich Steele und Bagster, die Drucke über 1 Atmosphäre Faraday, Regnault, Olszewski und Scheffer gemessen: (s. umstehende Tabelle).

Faradays Zahlen sind unter —20⁰ sehr unsicher, weil seine Temperaturmessung ungenau war (siehe oben), zwischen —20⁰ und +11⁰ stimmen sie befriedigend mit den genaueren Messungen Regnaults überein. Die Dampfdruckkurve Olszewskis verläuft etwas tiefer als die Regnaults, doch wird man jener, die auch mit den von Scheffer[559]) gemessenen Werten besser stimmt, den Vorzug geben müssen. Unterhalb 1 Atmosphäre sind die Drucke von Mc Intosh und Steele sicherer als die von Steele und Bagster gelegentlich der Untersuchung binärer Gemische (siehe S. 246f.) gefundenen, auf deren absolute Genauigkeit die Verfasser selbst nicht viel Wert legten. Der von den erstgenannten englischen Forschern für —84⁰ gefundene Dampfdruck von 193 mm bezieht sich, was sie übersehen zu haben scheinen, wahrscheinlich nicht auf unterkühlten flüssigen, sondern auf festen Schwefelwasserstoff. Ein dem Schmelzpunkt entsprechender Knick der Dampfdruckkurve ist aus den wenigen Zahlen kaum erweislich.

Der Tripelpunkt von Schwefelwasserstoff dürfte bei —83⁰ und etwa 200 mm Druck liegen. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist der Dampfdruck von festem Schwefelwasserstoff so gering, daß die elektrischen Entladungen in einer so tief abgekühlten Röhre mit H_2S aufhören[551]), also wahrscheinlich 0,001 mm.

Die Dampfdrucke bei sehr niedrigen Temperaturen sind zu ungenau bekannt, um die thermodynamische Dampfdruckformel von Nernst anwenden und daraus die chemische Konstante C des Schwefelwasserstoffs berechnen

zu können. Aber es ist erfahrungsgemäß C annähernd gleich 1,1a, worin a die Konstante der van der Waalsschen Dampfdruckformel $\log \pi/p = a\left(\frac{\tau}{T} - 1\right)$; auf diesem Wege berechnet sich als Annäherungswert für die chemische Konstante von H_2S $C = 3{,}0$.

	Faraday[544]	Regnault[513]	Olszewski[546]	Mc Intosh u. Steele[557],[549]	Steele und Bagster[558]
—86°	ca. 600 mm ?	—	—	—	—
—84°	—	—	—	193 mm	—
—81,7°	—	—	—	220 „	—
—78,4°	—	441,4 (—78,2°)	—	—	—
—75,6°	—	—	—	314 „	353 (—75,1°)
—73,3°	775 mm	—	—	—	398 (—73,1°)
—71,6°	—	—	—	400 „	456 (—71,0°)
—70°	1,09 Atm.	—	—	—	—
—69,1°	—	—	—	456	526 (—69°)
—67,8°	1,15 Atm.	—	—	—	—
—66,1°	—	—	—	538	586 (—66,6°)
—65,0°	—	—	—	—	645
—63,9°	1,27 Atm.	—	—	—	—
—63,5°	—	—	760 mm	—	709 (—63°)
—62,2°	—	—	—	676	—
—61,8°	—	755 mm	—	—	—
—60,2°	—	—	—	760 „	—
—59,3°	—	—	—	—	853 mm
—50°	2,00 Atm.	—	—	—	—
—40°	2,86 „	—	—	—	—
—26,7°	4,60 „	4,25 Atom.	—	—	—
—25°	—	4,93* „	—	—	—
—20°	—	5,84* „	—	—	
—18,9°	5,90 „	—	—	—	—
—10°	—	8,01* „	—	—	—
— 3,33°	9,36 „	—	—	—	
0°	—	10,80* „	10,25 Atm.	—	—
+ 8,98°	13,70 „	—	—	—	—
+10°	14,14 „	14,34* „	—	—	—
					Scheffer[559])
+11,11°	14,60 „	—	—	—	—
+16,0°	—	—	—	—	16,0 Atm.
+18,2°	—	—	16,95 „	—	17,0* „
+20°	—	18,62* „	—	—	17,7* „
+24,9°	—		—	—	20,1 „
+30°	—	23,72* „	—	—	22,6* „
+33,4°	—	—	—	—	24,45 „
+50°	—	36,60* „	35,56 „	—	—
+52°	—	—	37,17 „	—	—
+70°	—	53,10* „	—	—	—
+100° K.T.	—	—	88,7 „	—	—

Die mit einem * bezeichneten Zahlen sind interpoliert.

Für die Verdampfungswärme von flüssigem Schwefelwasserstoff in der Nähe des Siedepunktes unter normalem Druck liegen die folgenden Bestimmungen vor: (s. nebenstehende Tabelle, S. 225).

Die Berechnung von λ durch Forcrand und Fonzès-Diacon[481]) aus den Regnaultschen Dampfdrucken ist viel zu unsicher und daher hier fortgelassen. Sonst ist die Übereinstimmung eine recht gute. Aus dem Mittelwert $\lambda = 4600$ cal berechnet sich die Troutonsche „Konstante", d. h. der Quotient aus molarer Verdampfungswärme und absoluter Temperatur des Siedepunktes λ/T_0 zu 21,7.

Aus der Nernstschen Formel für den revidierten Trouton-Koeffizienten berechnet sich 20,62. Mit Sicherheit lassen sich Schlüsse auf eine etwaige Assoziation aus der geringen Abweichung nicht ziehen (siehe S. 226).

Für die latente Schmelzwärme*) von festem Schwefelwasserstoff berechnen Beckmann und Waentig[553]) aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung $38,3^0$ nach der van 't Hoff-Arrheniusschen Formel als Näherungswert 18,8 cal für 1 g H_2S, was einer molekularen Schmelzwärme von 640 cal entsprechen würde.

Autor	Methode	Druck	Verdampfungswärme für 1 g H_2S	für 1 Mol (λ)
Mc Intosh und Steele[549])	Integr. d. Dampfdruckkurve	760 mm	134,8 cal	4590 cal
Elliot und Mc. Intosh[561])	Ramsay-Young	770 „	137,6 „	4684 „
Schnerr[552]),[562])	Estreicher	712 „	131,98 „	4500 ± 100 „
Beckmann[562a])	kalorimetrisch	—	135,8 „	—
„	ebullioskopisch	—	142,9 „	—

Die Dichte von flüssigem Schwefelwasserstoff haben bis zum Siedepunkt Steele und Mc Intosh[549]) gemessen:

t^0 C	$-81,7^0$	$-78,4^0$	$-75,6^0$	$-73,3^0$	$-71,5^0$	$-69,1^0$	$-66,1^0$	$-62,2^0$
D	1,0019	0,996	0,9925	0,9875	0,9846	0,9806	0,9759	0,9692.

Die Dichte nimmt also in diesem Bereich für 1^0 um 0,00169 ab; daraus berechnet sich der mittlere Ausdehnungskoeffizient bei -72^0 zu 0,00173**).

Beim Siedepunkt wird die Dichte nach obigen Zahlen extrapoliert für $-61^0 = 0,964$, nach Magri[550]) ist sie bei $-60^0 = 0,95$, wogegen De Forcrand und Fonzès-Diacon[481]) (bei $-61,6^0$) 0,87 fanden, was zu niedrig sein dürfte. Unter der Annahme D = 0,95 berechnet sich das Molekularvolumen des Schwefelwasserstoffs bei seinem Siedepunkt zu 35,88. Über die Abweichung von der Koppschen Regel vgl. Riesenfeld und Schwab[563a]).

Über die Dichte von flüssigem Schwefelwasserstoff bei höheren Temperaturen liegt nur eine sicher zu hohe Angabe von Bleekrode[529]) $D_{+20^0} = 0,91$ vor.

Auch über die Dichte des gesättigten Dampfes, die sich infolge der Abweichungen des H_2S vom Mariotteschen Gesetz aus den Gasgesetzen nicht genau genug berechnen läßt, fehlen experimentelle Bestimmungen.

Viskosität. Flüssiger Schwefelwasserstoff bildet eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Die innere Reibung η, bezogen auf Wasser von 22^0 beträgt nach Steele und Mc Intosh[549]) bei

$t^0 =$	$-81,7^0$	$-74,8^0$	$-66,9^0$	$-63,2^0$
$\eta =$	0,547	0,510	0,470	0,454

*) In der Abhandlung steht offenbar infolge eines Druckfehlers „Verdampfungswärme".

**) Beckmann und Waentig[553]) geben für die Dichte von flüssigem Schwefelwasserstoff (ohne Temperaturangabe, aber wahrscheinlich nahe dem Erstarrungspunkt) 1,004 an, wohl nach den obigen Messungen extrapoliert.

und $d\eta/dt$ im Mittel 0,05. Es ist somit beim Siedepunkt unter normalem Druck η 0,45 oder, in absoluten Einheiten $\eta = 0{,}00431$ dyn/cm², was annähernd mit der Messung Magris[550]) übereinstimmt, der bei dieser Temperatur $\eta = 0{,}00417$ dyn/cm² fand.

Die Oberflächenspannung γ von flüssigem Schwefelwasserstoff, bestimmt nach dem Verfahren von Ramsay und Shields, sowie die daraus berechnete molekulare Oberflächenenergie $\gamma\,(MV)^{2/3}$ betragen nach Steele und Mc Intosh[557])

t:	-84^0	$-78{,}4^0$	$-73{,}3^0$	$-69{,}1^0$	$-62{,}2^0$
γ:	33,418	32,126	31,020	30,448	28,783 dyn/cm
$\gamma\,(MV)^{2/3}$:	349,5	338,0	328,3	324,7	308,6 erg

Durch eine geringe Extrapolation folgt für den Siedepunkt -60^0 $\gamma = 28{,}21$, während Magri[550]) bei -60^0 $\gamma = 25{,}434$ findet, was sehr wenig übereinstimmt. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenergie beträgt im Mittel

$$\frac{d\gamma\,(MV)^{2/3}}{dt} = 1{,}91,$$

ist also nahezu normal. In der Tat berechnet sich danach aus der Formel von Ramsay und Shields für flüssigen Schwefelwasserstoff ein Molekulargewicht von 40,20, also ein Assoziationsfaktor von $x = 1{,}18$. Nach der empirischen Formel von Walden[564]) $M = \left(\frac{0{,}435 \log T_\sigma}{x_\sigma^2}\right) T_\sigma$ (wo T_σ die Siedetemperatur bedeutet) ist $x = 1{,}06$. Jedenfalls ist flüssiger Schwefelwasserstoff nur wenig assoziiert.

Die Brechungszahl von flüssigem Schwefelwasserstoff ist bei 20^0 für die Natriumlinie $n_D = 1{,}374_2$ (Dechant[565])). Bleekrode fand 1879 für $12{,}5^0$ $n_D = 1{,}380$, was, da der Temperaturkoeffizient für 1 Grad etwa 0,0014 beträgt, auf 20^0 umgerechnet 1,370 ergeben würde. Später[529]) gibt derselbe Forscher für $18{,}5^0$ $n_D = 1{,}384$ an und für weißes Licht $n = 1{,}390$, welche Zahl etwas zu hoch sein dürfte. Zur Berechnung der Molekularrefraktion legen wir den abgerundeten Wert $n_D = 1{,}37$ zugrunde und setzen die Dichte des flüssigen Schwefelwasserstoffes bei 20^0 etwa 0,8; dann ist R_D nach der Lorenz—Lorentzschen Formel berechnet 9,62, während aus den Brechungsexponenten im gasförmigen Zustand früher (S. 221) 9,49 gefunden wurde. Die Übereinstimmung ist sehr gut; zu einer genauen Überprüfung derselben müßte freilich die Dichte von flüssigem H_2S bei Zimmertemperatur besser bekannt sein.

Die Dielektrizitäskonstante von flüssigem Schwefelwasserstoff ist nicht sehr groß (ungefähr so groß wie z. B. die von Chloroform). Magri[550]) fand nahe dem Siedepunkt unter Atmosphärendruck (bei -60^0) nach der Nernstschen Methode $\varepsilon = 10{,}2$. Das scheint zu hoch zu sein gegenüber den folgenden von Eversheim[566]) nach der gleichen Methode von 11^0 bis über die kritische Temperatur hinaus bestimmten Werten:

$t =$	11^0	28^0	57^0	$68{,}5^0$	$84{,}5^0$	$95{,}5^0$	$102{,}5^0$
$\varepsilon =$	5,83	5,52	4,76	4,35	4,01	3,52	2,9?

Die Dielektrizitätskonstante nimmt also ziemlich regelmäßig, in der Nähe des kritischen Punktes plötzlich sehr stark ab.

Aus ε und der Dichte von flüssigem Schwefelwasserstoff nahe dem Siedepunkt berechnet sich die Konstante der Clausius-Mossottischen Gleichung

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d} = K = 0{,}838.$$

Eine weitere Prüfung dieser Zahl ist nicht möglich, weil die Dichten zu wenig bekannt sind.

Flüssiger Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel. Schwefelwasserstoff löst eine große Reihe von Stoffen, besonders organische Verbindungen, aber die meisten dieser Lösungen leiten den elektrischen Strom nicht. Das Ionisierungsvermögen des flüssigen Schwefelwasserstoffs ist sehr gering, worauf übrigens schon die kleine Dielektrizitätskonstante und der geringe Assoziationsgrad hindeuten. Reiner Schwefelwasserstoff leitet sehr wenig (Bleekrode[567]),[568]), und zwar beträgt die spezifische Leitfähigkeit in der Nähe des Siedepunktes etwa $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ (Archibald, Steele und Mc Intosh[549]) vgl. auch Magri[550])), ist also ungefähr doppelt so groß als die von reinstem Wasser.

Von anorganischen Stoffen sind in Schwefelwasserstoff nur einige Metalloide und deren Halogenverbindungen ein wenig löslich. So gibt Jod eine dunkelrote Lösung (Löslichkeit 1,14 g in 100 ccm[569])), die auch eine geringe Leitfähigkeit besitzt. Brom löst sich unter energischer Reaktion zu einer roten Lösung von Schwefelbromid, die, ebenso wie eine Lösung von Schwefelchlorür, ein wenig leitet. Schwefel selbst löst sich wenig oder gar nicht (Beckmann und Waentig[553]),[549])). Dagegen sind auch Sulfurylchlorid, PCl_3 (0,11 g in 100 ccm), PCl_5, PJ_2 (0,09 g), PBr_3, $BiCl_3$ (0,08 g) in geringen Mengen löslich, und die Lösungen zeigen gegenüber reinem Schwefelwasserstoff erhöhte Leitfähigkeit, während $POCl_3$, Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff sich zwar spurenweise lösen, ohne daß jedoch die Leitfähigkeit meßbar erhöht wird. Wasser scheint in flüssigem Schwefelwasserstoff nicht löslich zu sein (S. auch Nachträge).

Für die meisten organischen Verbindungen ist der Schwefelwasserstoff ein ausgezeichnetes Lösungsmittel. Aldehyde, Ketone, Alkohole, organische Säuren (mit Ausnahme von Benzoesäure, die nur bis zu 0,0034 Proz. löslich ist[553])) Ester, Cyanide und Kohlenwasserstoffe lösen sich darin sehr gut. So fanden z. B. Antony und Magri[569]) die folgenden Löslichkeiten:

Pikrinsäure	0,12	g/100 cm^3
Kaliumpikrat	0,01	„
o-Nitrophenol	0,49	,
α-Nitronaphthalin	0 48	„
Benzil	1 3	„
Azobenzol	1,07	„
β-Naphthylamin	0,18.	„

Diese Lösungen leiten alle in der Regel nicht. Nur die Lösungen von Jodoform (Magri[550])), von einigen aromatischen Basen wie Dimethylanilin und Diäthylanilin, ferner Acetonitril[570]), besonders aber die organischen Ammoniumbasen und die Alkaloide (mit Ausnahme von Strychnin) weisen eine er-

hebliche Leitfähigkeit auf. Das sind alles Stoffe, die wahrscheinlich Verbindungen mit dem Lösungsmittel Schwefelwasserstoff eingehen, und diesen Verbindungen ist das Leitvermögen zuzuschreiben. Abgesehen davon, daß in einigen Fällen Wärmeentwicklung beim Lösen beobachtet werden kann[549]), spricht dafür vor allem die Tatsache, daß das molekulare Leitvermögen dieser Lösungen mit der Verdünnung abnimmt. So ist z. B. nach Steele, Mc Intosh und Archibald[549]) für die Verdünnung V in Litern die molekulare Leitfähigkeit μ für

Triäthylammoniumchlorid: V =	71,4	12 8	8,33	3,13	2,50
$(C_2H_5)_3NHCl$: $\mu \cdot 10^3$ =	0,12	0,21	0,33	1,17	1,58

und der Temperaturkoeffizient $1/\mu \cdot d\mu/dt$ zwischen -80^0 und -65^0 etwa 0,85 Proz.

Tetramethylammoniumchlorid: V =	34,5	11,0	4,33	3,33	2,93
$(CH_3)_4NCl$: $\mu \cdot 10^3$ =	1,71	3,41	3,85	4,02	3,85

und $1/\mu \cdot d\mu/dt$ in obigen Grenzen etwa 1,05 Proz.

Nikotin: V =	66,67	6,67	4,00	2,27	1,03
$\mu \cdot 10^3$ =	0,03	0,06	0,16	0,38	0,76.

Dieses Verhalten läßt sich am einfachsten erklären durch die Annahme, daß sich mit dem H_2S im Falle der Alkaloide Sulfide, im Falle der organischen Ammoniakbasen Additionsverbindungen bilden, die dann mit steigender Verdünnung unter Bildung komplexer Ionen immer weiter dissoziieren.

Die ebullioskopische Messung des Molekulargewichtes der im flüssigen H_2S gelösten Stoffe ergibt keine Übereinstimmung mit dem Gang der Leitfähigkeit. Die molekulare Siedepunktserhöhung berechnet sich aus der Verdampfungswärme nach der van't Hoff-Arrheniusschen Formel zu $6{,}7^0$; tatsächlich fanden Mc Intosh und Archibald $5{,}3^0$ bis $6\,7^0$, Beckmann und Weber[571]) $6{,}3^0$ mit Toluol als gelöstem Stoff. Toluol hätte danach in 5 bis 20proz. Lösungen normales Molekulargewicht, Triäthylammoniumchlorid wäre etwa zu 80 Proz. dissoziiert; die Dissoziation scheint mit zunehmender Verdünnung abzunehmen.

Auch die kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichtes von in flüssigem Schwefelwasserstoff gelösten Substanzen (Beckmann und Waentig[553])) geben kein klares Bild. Aus der Gefrierpunktsdepression durch Toluol berechnet sich die molekulare Schmelzpunktserniedrigung in H_2S zu $38{,}3^0$. Kohlenwasserstoffe zeigen normale Molekulargewichte, Alkohole, Thymol und Essigsäure geben in verdünnten Lösungen normales Molekulargewicht, in konzentrierten Lösungen Werte, die auf geringe Assoziation deuten. Eigentümliche Abweichungen zeigt Benzophenon, wo erst bei größeren Konzentrationen das molekulare Normalgewicht erreicht wird. So interessant diese bei so niedrigen Temperaturen ausgeführten schwierigen kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen sind, so lassen sich doch daraus keine endgültigen Schlüsse ziehen.

Dem sehr geringen Ionisierungsvermögen des flüssigen Schwefelwasserstoffes entspricht auch eine sehr geringe Reaktionsfähigkeit; Metalle wie Ag, Na und K bleiben in reinem flüssigen H_2S unverändert, und auch starke Oxydationsmittel wie Chromsäure bleiben ohne Wirkung[569]) [553]),[567]),[568]).

Thermische Dissoziation von Schwefelwasserstoff. Es ist schon lange bekannt, daß Schwefelwasserstoff beim Erhitzen in Schwefel und

Wasserstoff zerfällt. Das geschieht z. B., wenn er durch hocherhitzte oder glühende Röhren geleitet wird[449],[422],[423],[572],[573]), oder durch starke lokale Erhitzung, z. B. an glühenden Platindrähten (Davy), oder (viel rascher, offenbar weil der Schwefel durch das Eisen sofort dem System entzogen wird) durch glühende Eisenspiralen, oder durch einen Lichtbogen zwischen Eisenelektroden, oder endlich durch längeres Hindurchleiten von Funken, wobei sich die Wände des Gefäßes mit einem Überzug von Schwefel bedecken[574]). Andererseits ist schon oben die Tatsache besprochen worden, daß beim Durchleiten von Wasserstoff durch siedenden Schwefel[574a]),[575]),[423]),[432]) und besonders leicht aus Schwefeldampf und Wasserstoff beim Überleiten über glühende Kontaktkörper wie Bimsstein oder dgl.[450]) reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff entstehen.

Nach diesen qualitativen Beobachtungen liegt also offenbar das Gleichgewicht

$$H_2 + S_{fest} \rightleftarrows H_2S$$

so, daß bei niedrigen Temperaturen der Schwefelwasserstoff nur äußerst wenig dissoziiert ist, und Wasserstoff und Schwefel, wenn für genügende Reaktionsgeschwindigkeit gesorgt wird, sich nahezu vollständig zu Schwefelwasserstoff vereinigen.

Eine quantitative Vorausberechnung des Gleichgewichts in der Gasphase und der Gleichgewichtskonstanten — solange fester Schwefel als Bodenkörper vorhanden ist, einfach

$$K = \frac{p_{H_2}}{p_{H_2S}},$$

erlaubt das Nernstsche Wärmetheorem, wenn die Wärmetönung der Reaktion Q und ihre Abhängigkeit von der Temperatur, sowie die chemischen Konstanten C der reagierenden Stoffe bekannt sind. Der wahrscheinlichste Mittelwert für die Bildungswärme von Schwefelwasserstoff aus festem rhombischen Schwefel und Wasserstoff

$$H_{2\,gasf.} + S_{rhomb.} \rightarrow H_2S_{gasf.}$$

(für konstantes Volumen und Zimmertemperatur) ist $Q = 4800$ cal. Ihr Temperaturkoeffizient dQ/dT ist gleich der Differenz der mittleren Molekularwärmen der reagierenden Stoffe, die aber hier so gering ist, daß sie für mäßige Temperaturen vernachlässigt und einfach die Näherungsformel des Nernstschen Theorems angewendet werden kann:

$$\log K = -\frac{Q + RT}{4{,}571\,T} + \Sigma\nu\, 1{,}75 \log T + \Sigma\nu\, C.$$

$\Sigma\nu$, die algebraische Summe der Molekelzahlen der reagierenden gasförmigen Bestandteile ist hier $= 0$, und

$$\Sigma\nu C = C_{H_2} - C_{H_2S} = 1{,}6 - 3{,}0 = -1{,}4,$$

sodaß

$$\log K = -\frac{4800 + RT}{4{,}571\,T} - 1{,}4 \text{ wird.}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Gleichgewichtskonstanten bei Zimmertemperatur und wenig darüber sind in der folgenden Tabelle in der dritten Spalte angegeben. Ihre experimentelle Bestimmung ist wegen ihrer Kleinheit direkt nicht wohl möglich, aber einen indirekten Weg hat

Pollitzer[453]) eingeschlagen. Er hat nämlich (vgl. weiter unten) für das Gleichgewicht $2\,HJ + S_{fest} \rightleftarrows H_2S + 2\,J_{fest}$ die Gleichgewichtskonstanten

$$K_1 = \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2S}}.$$

ermittelt. Nun läßt sich aber dieses Gleichgewicht als Kombination der obigen Schwefelwasserstoffdissoziation mit der bekannten Dissoziation des Jodwasserstoffs $2\,JH \rightleftarrows H_2 + 2\,J$ darstellen, für welche (wieder wegen des Bodenkörpers festes Jod) die Gleichgewichtskonstante

$$K_2 = \frac{p^2_{HJ}}{p_{H_2}}$$

ist. Die Gleichgewichtskonstante der Schwefelwasserstoffdissoziation ist dann $K = K_1/K_2$. Die so indirekt experimentell ermittelten Werte von K sind in der folgenden Tabelle in der vierten Spalte den nach dem Nernstschen Wärmetheorem berechneten gegenübergestellt.

t	T	$K \cdot 10^6$ berechnet	$K \cdot 10^6$ bestimmt
20°	293°	3,8	—
40,1°	313,1°	6,4	2,80
50,1°	323,1°	8,3	3,65
60,2°	333,2°	10,3	4,70
80,7°	353,7°	15,6	7,69

Die Übereinstimmung ist nur größenordnungsmäßig vorhanden, aber in Anbetracht des großen Einflusses der nicht sehr genau bekannten Wärmetönung Q auf die Berechnung befriedigend.

Für das Dissoziationsgleichgewicht bei höheren Temperaturen, wo fester Schwefel nicht mehr als Bodenkörper vorliegt, tritt auch die Konzentration des Schwefeldampfes in die Formeln für die Gleichgewichtskonstanten ein. Aus den erwähnten qualitativen Beobachtungen können wir schließen, daß bei Temperaturen von über 500° die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs schon beträchtlich wird und zu Gleichgewichten mit gut meßbaren Konzentrationen von Wasserstoff nnd Schwefeldampf führt. Bei diesen Temperaturen wird nach unseren gegenwärtigen Anschauungen über die Dissoziation des Schwefeldampfes darin die Molekelart S_2 vorherrschen. Es gilt also für dieses Gleichgewicht das Schema:

$$2\,H_{2\,gasf.} + S_{2\,gasf.} \rightleftarrows 2\,H_2S_{gasf.}$$

Eine eingehende experimentelle Untersuchung der Dissoziation von Schwefelwasserstoff bei höheren Temperaturen verdanken wir Preuner und seinen Schülern. Preuner hat zunächst[576]) das Gleichgewicht nach der Löwensteinschen Methode bestimmt, indem er Schwefelwasserstoff durch ein auf konstante Temperatur erhitztes Porzellanrohr leitete, in dem sich auch eine evakuierte Platinbirne befand; der Druck, der sich in dieser nur für Wasserstoff durchlässigen Platinbirne einstellt, entspricht dem Gleichgewichtsdruck an Wasserstoff bei der betreffenden Temperatur. Später haben Preuner und Schupp[577]) auch noch direkt mittels eines Quarzmanometers die Dissoziationsdrucke gemessen. Randall und Bichowsky[577a]), deren Ergebnisse sich in guter Übereinstimmung damit befinden, haben diese Unter-

suchungen auf das Gebiet von 1362—1667° abs. ausgedehnt. Die folgende Tabelle gibt die erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstante K_3, bezogen auf Drucke (Atmosphären) und für die Gleichgewichtskonstante $K'_3 = \frac{K}{RT}$ bezogen auf Konzentrationen.

t	T absolute Temperat.	$K_3 \cdot 10^4$ nach der ersten Methode	$K_3 \cdot 10^4$ nach der zweiten Methode	$K_3 \cdot 10^4$ Mittelwert	$K'_3 \cdot 10^6$	Q
		Preuner und Schupp beobachtet				
750°	1023°	0,9	0,87	0,89	1,06	38500 cal
830°	1103°	3,6	4,1	3,8	4,2	40900 cal
945°	1218°	25	24	24,5	24,5	39900 cal
1065°	1338°	117	119	118	107,5	41300 cal
1132°	1405°	260	—	260	226	—
					Mittel:	40000 cal

Die zwei Versuchsreihen stimmen untereinander sehr gut überein. Aus den Mittelwerten der Gleichgewichtskonstanten sind in der letzten Spalte nach der Reaktionsisochore die Wärmetönungen der Reaktion $2H_2 + S_2 \rightarrow 2H_2S$ berechnet. Sie ergeben den nur wenig mit der Temperatur veränderlichen Mittelwert Q = 40000 cal. Dieser berechnet sich ähnlich auch aus der Reaktion

$$2\,H_2S_{gasf.} = 2\,H_{2\,gasf.} + 2\,S_{rhomb.} - 9600\text{ cal},$$

indem noch die Verdampfungswärme von festem rhombischem Schwefel zu gasförmigen S_2-Molekeln:

$$2\,S_{fest\ rhomb.} = (S_2)_{gasf.} - 29000\text{ cal}$$

hinzukommt, nach

$$2\,H_{2\,gasf.} + (S_2)_{gasf.} = 2\,H_2S_{gasf.} + 38600\text{ cal}$$

zu Q' = 38600 cal (bei konstantem Volumen).

Die nach der Näherungsformel des Nernstschen Wärmetheorems berechneten Werte für K stimmen wohl der Größenordnung nach, aber nicht genau mit den experimentell ermittelten überein.

Es läßt sich nun auch mit Hilfe der Wärmetönung aus den obigen Gleichgewichtskonstanten der Dissoziationsgrad von Schwefelwasserstoff bei irgendeiner beliebigen Temperatur leicht berechnen. So wird z. B. der Dissoziationsgrad α

bei t° C	T° absolut	α
227°	500°	0,000233
427°	700°	0,00263
627°	900°	0,0233
827°	1100°	0,0908
947°	1220°	0,164
1047°	1320°	0,240
1137°	1410°	0,32
1237°	1510°	0,41
1327°	1600°	0,49

Bei hohen Temperaturen wird die Berechnung wegen der weiteren Dissoziation des Schwefeldampfs $S_2 \rightarrow 2S$ unsicher. Nach Versuchen von Langer und V. Meyer[578]) soll bei 1690° die Dissoziation schon vollständig sein.

Reaktionsgeschwindigkeit der Bildung und Dissoziation von H_2S. Pélabon[579]) hatte gemeint, aus einer Reihe von Versuchen, die unvollständige Vereinigung von H_2 und S bei Temperaturen unter 350° ergaben, schließen zu können, daß H_2 und S hier sogenannte „falsche Gleichgewichte" geben. Denn da Schwefelwasserstoff bei diesen Temperaturen nur eine äußerst kleine Dissoziation zeigt, müßten andererseits $H_2 + S$ sich völlig zu H_2S vereinigen[580]). Daß dem tatsächlich so ist, und daß damit die weitgehenden Schlüsse, die Pélabon und Duhem[581]) auf die Möglichkeit „falscher Gleichgewichte" aufgebaut hatten, wegfallen, zeigte Bodenstein. Er wies nach, daß die Vereinigung $H_2 + S \rightarrow H_2S$ unterhalb 350° vollständig, aber sehr langsam (vgl. [277]),[452])) erfolgt, und daß Pélabon die Reaktion nur bis zu einem willkürlichen Zeitpunkt verfolgt hat. Bodenstein[307]) hat auch die Geschwindigkeit dieser Reaktion zwischen 230° und 360° gemessen. Die Vereinigung von H_2 mit gesättigtem Schwefeldampf verläuft nach erster Ordnung für Wasserstoff. Wasserstoff wurde mit Schwefeldampf bei Gegenwart von flüssigem Schwefel zusammen erhitzt; die Konzentration von S kann also als konstant angesehen werden, und die Berechnung der Versuche nach der Gleichung $dx/dt = K_1 C_{H_2}$ ergibt vortreffliche Konstanz von K_1.

Eine zweite Versuchsreihe wurde bei 350° mit verschiedenen S-Konzentrationen ausgeführt. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der S-Konzentration läßt sich annähernd durch die Gleichung

$$dx/dt = K_2 \cdot C_{H_2} \sqrt{[S_8]}$$

wiedergeben, wobei $[S_8]$ die Schwefelkonzentration bezogen auf die bei der Versuchstemperatur überwiegend vorhandenen Molekeln S_8 ist. Bodenstein nimmt zur Erklärung dieser empirisch gefundenen Formel an, daß die Bildung von H_2S sich in folgende Teilvorgänge zergliedern läßt:

1. $S_8 \rightleftarrows 4S_2$ (sehr langsam),
2. $S_2 \rightleftarrows 2S$ (unendlich rasch),
3. $H_2 + S \rightarrow H_2S$ (langsam).

Dieser Mechanismus stimmt allerdings nicht mit unseren heutigen Anschauungen über die Dissoziation der Schwefelmolekel überein; auch könnte man einwenden, daß es zwar nicht unmöglich ist, daß Dissoziationen polymerer Molekeln, wie die nach Gleichung 1, sehr langsam verlaufen können, daß aber bisher kein ähnliches Beispiel bekannt ist. Als völlig aufgeklärt kann also die Kinetik dieser Reaktion nicht gelten (vgl. jedoch auch [582])). Die Werte der für verschiedene Temperaturen gefundenen Geschwindigkeitskonstanten bei konstanter (K_1) und variabler S-Konzentration (K_2) sind folgende:

t °C	K_1	K_2
234	0,0000018	0,0000783
283	0,0000329	0,000634
310	0,000122	0,00166
356	0,00280	0,0229

In Unkenntnis der Konstante des Zerfalls $S_8 \rightarrow 8S$ ist diese als unabhängig von der Temperatur angenommen. Die Werte erlauben einen Überblick über die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. Ihre relative Steigerung für 10^0 ist 1,4 bis 1,8. Dieser Temperaturkoeffizient spricht auch dafür, daß hier wirkliche Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen wurden: es sind zweifellos auch bei dieser Gasreaktion Adsorptionsschichten vorhanden, aber wahrscheinlich erfolgt die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes außerordentlich rasch, und dann ist es tatsächlich die Geschwindigkeit der langsameren chemischen homogenen Reaktion, die Bodenstein bestimmt hat.

Den Einfluß von Katalysatoren auf diese Reaktion hat Milbauer[582]) näher untersucht (vgl. auch [583])). Die üblichen Katalysatoren, wie Platinschwarz, wirken nur wenig, Metallsulfide und Sulfate sind ganz wirkungslos und nur roter Phosphor beschleunigt die Bildung von H_2S stark. Das läßt sich vermutlich durch Bildung und raschen Zerfall von Phosphorsulfiden (etwa P_2S_5) erklären; dafür spricht auch, daß die katalytische Wirkung des Phosphors bei etwa 218^0 ein Optimum hat und bei höherer Temperatur wieder geringer wird, wahrscheinlich weil dann ein anderes weniger rasch zerfallendes Sulfid stabil wird.

Daß durch starke örtliche Erhitzung, z. B. im Induktionsfunken, die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend gesteigert wird, ist zu erwarten; so kann man durch Behandlung eines Gemisches von Wasserstoff und Schwefeldampf mit Funken verhältnismäßig rasch vollständige Vereinigung zu Schwefelwasserstoff herbeiführen[458]),[461]),[460]). Dagegen sind die Vorgänge bei der dunklen elektrischen Entladung in Schwefelwasserstoff noch ziemlich unaufgeklärt. Während nach Boillot[460]) Wasserstoff und Schwefeldampf im Siemensrohr zu Schwefelwasserstoff zusammentreten, soll nach Berthelot[461]),[584]) Schwefelwasserstoff durch stille elektrische Entladung in Wasserstoff und Schwefel zersetzt werden wobei aber auch die Existenz von beträchtlichen Mengen Wasserstoffpolysulfiden unter den Reaktionsprodukten beobachtet wurde.

Bildungswärme. Die Bildungswärme von Schwefelwasserstoff aus festem rhombischen Schwefel und Wasserstoff beträgt für konstantes Volumen und Zimmertemperatur 4000 cal, aus Schwefeldampf (S_2) und Wasserstoff für 1 H_2S 20000 cal.

Favre und Silbermann[585]) haben die Bildungswärme durch kalorimetrische Untersuchung der Reaktion

$$2\,H_2S + SO_2 \rightarrow 3\,S + 2\,H_2O$$

in wässeriger Lösung zu 5490 cal ermittelt. Da aber bei dieser Reaktion eine Reihe von Nebenprodukten entstehen (s. S. 542), so ist die Zahl unsicher. Thomsen hat die Verbrennungswärme von Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd und Wasser für 1 Mol H_2S zu 136710 cal bestimmt. Die Bildungswärme von Wasser beträgt 68360 cal, die von Schwefeldioxyd nach Thomsen 71080 cal, nach Berthelot 69100 cal, nach Giran 69800 cal. Je nachdem, welche von den Zahlen für die Verbrennungswärme von rhombischem Schwefel man benutzt, erhält man für

$$H_2 + S_{\alpha\,fest} = H_2S + Q,$$
$$Q = 2730 \text{ cal oder } 750 \text{ cal oder } 1450 \text{ cal},$$

also sehr verschiedene und als Differenzen großer Zahlen unsichere Werte. Einen besseren Weg hatte Thomsen früher[586]) eingeschlagen, indem er die Wärmetönung der Bildung von HJ aus H_2S und Jod in wässeriger Lösung bestimmte. Dabei scheidet sich Schwefel zunächst in „gelber weicher" Form, also als S_μ ab. Die Wärmetönung dieser Reaktion (s. S. 236) fand Thomsen:

$$H_2S_{gasf.} + 2\,Jaq = 2\,HJaq + S_{fest\ unl.} + 21830\ \text{cal}.$$

Nun ist in

$$H_2 + 2\,J_{fest} + aq = 2\,HJaq + q_1$$

nach Thomsen $q_1 = 26342$ cal,
nach Berthelot $= 26600$ cal,
im Mittel also $= 26470$ cal,

und da J_2 sich fast ohne Wärmeentwicklung in verdünnter Jodwasserstoffsäure löst, so ist daraus die Bildungswärme von Schwefelwasserstoff aus festem unlöslichem Schwefel

$$Q = 4640\ \text{cal}.$$

Würden wir davon die Umwandlungswärme von unlöslichem $S\mu$ in $S\alpha$, also nach S. 178 800 cal abziehen, so erhielten wir für die Bildungswärme von Schwefelwasserstoff aus $S\alpha$ 3840 cal; da aber ein Teil des primär bei der Reaktion mit Jod abgeschiedenen unlöslichen Schwefels bei den Versuchen Thomsens wahrscheinlich noch im Kalorimeter in rhombischen Schwefel überging, so ergibt sich rund 4000 cal.

Hautefeuille[587]) hat die Wärmetönung der umgekehrten Reaktion

$$2\,HJ_{gasf.} + S_{fest\ rhomb.} \rightarrow H_2S + 2\,J_{fest.}$$

zu 13680 cal bestimmt (s. S. 212). Dieser Wert ist sicher zu niedrig, und es erscheint der thermodynamisch von Pollitzer[453]) berechnete 17200 cal für konstanten Druck oder 16650 cal für konstantes Volumen zuverlässiger. Zieht man davon die Bildungswärme von $2HJ_{gasf.}$ — nach Thomson 12070 cal oder nach Berthelot 12800 cal — ab, so erhält man für die Bildungswärme von Schwefelwasserstoff aus festem rhombischem Schwefel und Wasserstoff 4580 bzw. 3850 cal. Wir haben daher als vorläufig wahrscheinlichsten Wert rund 4000 cal angenommen.

Die Zahl 20000 cal (rund) für die Bildungswärme aus gasförmigen S_2-Molekeln und Wasserstoff ist von Preuner und Schupp thermodynamisch errechnet worden (s. S. 231). Sie gilt eigentlich für etwa 750—1100°, ist aber nur wenig abhängig von der Temperatur.

Bjerrum [587a]) fand für die Reaktion

$$S_{1\,gasf.} + H_2 = H_2S$$

bei 3000° durch Explosionsmessungen an Knallgas unter Zusatz von H_2S 49900 cal/Mol.

Chemisches Verhalten.

Schwefelwasserstoff wird durch Sauerstoff oxydiert, und zwar bei genügendem Sauerstoffüberschuß bis zu Schwefeldioxyd:

$$2\,H_2S + 3\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O + 2\,SO_2.$$

Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich diese Oxydation mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Wasser[739]), feinverteiltem Platin, Silber oder Kupfer[740]), bei mäßig erhöhter Temperatur schon beim Kontakt mit Pflanzenresten und anderen porösen Körpern[741]), besonders gut mit erhitztem Eisen, Pyrit oder mit glühender Kohle[436]). Erst bei höherer Temperatur erfolgt Entzündung und Verbrennung. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann unter geeigneten Bedingungen so groß werden, daß das Gemisch von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff explosiv wird. Feit und V. Meyer[742]) beobachteten als Entzündungstemperatur im offenen Gefäß 315°—320°, im geschlossenen 250°—270°. Besser definiert sind die Entzündungstemperaturen nach Dixon und Coward[743]), d. h. diejenigen Temperaturen, bis zu denen die Gase getrennt für sich erhitzt werden müssen, um beim Zusammentreffen unter normalem Druck sofort zu entflammen, und zwar fanden sie für Schwefelwasserstoff in Luft $364° \pm 15°$, in Sauerstoff $227° \pm 8°$. Aber auch diese Temperaturen sind einerseits ein wenig von der Größe des Querschnitts, an dem der Kontakt stattfindet, abhängig, andernteils findet schon

darunter heftige Oxydation statt. Ein Beschlag von Schwefel bei diesen Versuchen wies überdies auf eine sekundäre Reaktion hin:

$$2\,H_2S + O_2 \rightarrow 2\,H_2O + S_2.$$ [475])

Diese Reaktion, die offenbar dadurch ermöglicht ist, daß Schwefelwasserstoff bei viel niedrigerer Temperatur dissoziiert als Wasserdampf, wird auch technisch zur Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff verwertet.

Bei großem Überschuß an Sauerstoff sind die für die Entzündungstemperatur erhaltenen Werte aus dem Grunde unbrauchbar, weil dann die langsame Verbrennung die Explosion verhindert. Auch verläuft bei großem Überschuß an Sauerstoff die Oxydation nicht nur bis zu Schwefeldioxyd, sondern teilweise zu Schwefeltrioxyd [741]).

Die Explosion von Schwefelwasserstoff mit Sauerstoff, z. B. durch den Induktionsfunken, verläuft nach der ersten Gleichung unter Kontraktion von 5 zu 2 Raumteilen, sie kann daher in der Gasanalyse Verwendung finden, doch ist dabei die Möglichkeit der erwähnten Nebenreaktionen zu berücksichtigen.

Die Flamme bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff haben Smithells und Ingle [744]) näher untersucht. Im Innenkegel der Bunsenflamme dissoziiert der Schwefelwasserstoff wahrscheinlich nur, ohne zu verbrennen, so daß ein in diesen Kegel gehaltener kalter Gegenstand sich mit Schwefel beschlägt. Dies könnte aber auch durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs nur bis zu Schwefel hervorgerufen sein.

Wasserdampf wird von Schwefelwasserstoff bei Rotglut zersetzt, es entsteht Schwefeldioxyd und Wasserstoff und sehr wenig H_2SO_4 (Gautier [430]))

$$2\,H_2O + H_2S \rightarrow 3\,H_2 + SO_2.$$

Diese Reaktion erklärt sich einfach dadurch, daß Schwefelwasserstoff zu Wasserstoff und Schwefeldampf dissoziiert, der — wie schon oben (S. 211) besprochen wurde — Wasserdampf bei hohen Temperaturen zu reduzieren vermag. Ferner wird H_2S dabei z. T. zu Schwefel und in geringem Maße zu Schwefelsäure und Thioverbindungen oxydiert.

Auch gegenüber Kohlendioxyd wirkt Schwefelwasserstoff zwar bei gewöhnlicher Temperatur selbst unter hohen Drucken gar nicht (Briner [732])), bei hohen Temperaturen aber wie ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefeldampf, bei Rotglut wahrscheinlich nach

$$CO_2 + H_2S \rightleftarrows CO + H_2O + S.$$

Diese Reaktion, die zuerst von Köhler [745]) untersucht wurde, geht, wie Meyer und Schuster [433]) nachgewiesen haben, nicht vollständig vor sich: sie ist umkehrbar und führt bei mäßig hohen Temperaturen wahrscheinlich zu einem meßbaren Gleichgewicht, das aber bisher noch nicht untersucht worden ist. Allerdings verläuft sie verwickelter als nach dem obigen Schema. Es bildet sich wahrscheinlich intermediär Kohlenoxysulfid, und in den Reaktionsprodukten findet sich, besonders wenn Schwefelwasserstoff im Überschuß ist (Gautier [746])), auch Wasserstoff, (s. dieses Handbuch III/2; 197), Kohlenoxyd, Wasserdampf und Schwefel entsprechend der Gleichung:

$$8\,CO_2 + 9\,H_2S = 3\,COS + 5\,CO + H_2 + 8\,H_2O + 6\,S.$$

Stickoxyd wird durch H_2S bei hoher Temperatur [451]) oder durch Funken [747]) oder unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung [748]) zu Stickoxydul und sogar zu Ammoniak reduziert, so daß sich Ammoniumpolysulfide bilden.

Schwefelwasserstoff wirkt auch auf Schwefelsauerstoffverbindungen reduzierend ein. Schwefeldioxyd wird bei Abwesenheit von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur von Schwefelwasserstoff nicht angegriffen[449],[177]. Auch Gegenwart geringer Mengen von Wasserdampf ist ohne Einfluß[749],[750],[750a]; bei Gegenwart von flüssigem Wasser tritt eine Ionenreaktion ein, die weiter unten im Zusammenhang mit den übrigen Reaktionen der wässerigen Schwefelwasserstofflösung besprochen werden soll. Bei höherer Temperatur scheint sich ein Gleichgewicht

$$2\,H_2S + SO_2 \rightleftarrows 3\,S + 2\,H_2O$$

einzustellen, das nach den allerdings nicht einwandfreien Versuchen von Mulder[751] und von Myers[124] bis zu hohen Temperaturen (400°) stark nach der linken Seite zu liegen dürfte, so daß selbst bei höheren Temperaturen Schwefelwasserstoff durch Schwefeldioxyd nur wenig oxydiert würde. Quantitative experimentelle Untersuchungen darüber scheinen nicht vorzuliegen. Durch dunkle elektrische Entladung geht die Reaktion nach Losanitsch[748] von links nach rechts schnell von statten. Außer in Wasser geht die Reaktion auch in vielen organischen Lösungsmiteln vor sich[751a].

Konzentrierte Schwefelsäure wird gleichfalls durch Schwefelwasserstoff reduziert, wobei sich nach

$$H_2S + SO_3 \rightarrow S + SO_2 + H_2O$$

Schwefeldioxyd bildet und Schwefel abscheidet, vielleicht auch (nach Geuther[752]) zuerst zu einer bläulichen (kolloidalen) Lösung löst. Wässerige Schwefelsäure ist erst von größerer Verdünnung ab ohne Einfluß auf Schwefelwasserstoff.

Sehr heftig ist die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff[451], während Säure, die frei ist von Stickoxyden, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam mit Schwefelwasserstoff reagiert[435],[753],[754].

Sehr stark oxydierend wirken auch Königswasser[755], Chlorkalk[756], Jodsäure[474] und die üblichen Oxydationsmittel[757].

Fluor gibt mit Schwefelwasserstoff unter starker Wärmeentwickelung Schwefelfluorid und Fluorwasserstoff. Auch Chlor und Brom werden durch trockenen Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu den Halogenwasserstoffen reduziert, wobei ein Überschuß der Halogene Schwefelchlorid bzw. Schwefelbromid bildet. Auch auf in Wasser gelöstes Brom wirkt Schwefelwasserstoff nach den Untersuchungen von Naumann[758] unbegrenzt unter Bildung von HBr und Schwefelbromid ein. Interessanter ist die viel untersuchte Reaktion mit Jod. Schwefelwasserstoff reduziert selbst bei Abwesenheit von Feuchtigkeit schon bei gewöhnlicher Temperatur festes Jod*). Die Reaktion

$$S_{fest} + 2\,HJ_{gasf.} \rightleftarrows H_2S_{gasf.} + J_{2\,fest}$$

geht also nicht vollständig von links nach rechts vor sich, sondern führt zu einem Gleichgewicht, das allerdings bei sehr kleinen HJ-Konzentrationen liegt. Pollitzer[453] hat in Nernsts Laboratorium dieses Gleichgewicht durch

*) Die gegenteiligen Angaben von Berthelot[465], Jacobsen[493] und Skraup[494] sind unrichtig.

Überleiten von Schwefelwasserstoff über Jod und rhombischen Schwefel bei Temperaturen von 40⁰ bis 60⁰ sehr sorgfältig gemessen. So lange festes Jod und fester Schwefel als Bodenkörper vorhanden sind, ist die Gleichgewichtskonstante einfach $K = \frac{[HJ]^2}{[H_2S]}$. Da dieses Gleichgewicht sich auf zwei Dissoziationen zurückführen läßt:

$$H_2S \rightleftarrows H_2 + S$$
$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2,$$

die beide von Wasserstoff in gleicher Weise beeinflußt werden, so wirkt beigemengter Wasserstoff wie ein indifferentes Gas. Zur Variation des Drucks wurden daher verschiedene Mengen von Wasserstoff beigemengt. Die Gleichgewichte stellten sich ziemlich rasch ein, die erhaltenen Zahlen für die Gleichgewichtskonstanten K' für Drucke (bezogen auf mm Hg als Druckeinheit) stimmten untereinander vorzüglich überein und ergaben die in der nachstehenden Tabelle verzeichneten auf etwa 2 Proz. genauen Mittelwerte.

t	T	$K' \cdot 10^3$	Q
$40{,}1^0$	$313{,}1^0$	1,90	—
$50{,}1^0$	$323{,}1^0$	4,50	16800 cal
$60{,}2^0$	$333{,}2^0$	9,96	17350 cal

Bei Temperaturen über 60^0 (eutektischer Punkt von S — J) werden die Messungen wegen der Koexistenz von Lösungen von Schwefel und Jod unsicher. Für die Wärmetönung der Reaktion

$$2\,HJ_{gasf.} + S_{rhomb.} \rightarrow 2\,J_{fest} + H_2S_{gasf.} + Q$$

berechnen sich nach der Reaktionsisochore die oben angegebenen Werte oder im Mittel für 50^0 $Q = 17120 \pm 40$ cal. Unter Berücksichtigung der spezifischen Wärmen der Bestandteile wird daher bei Zimmertemperatur $Q = 17200$ cal (für konstanten Druck). Hautefeuille[587]) hat die Wärmetönung Q direkt mit dem Quecksilberkalorimeter zu 13680 cal gemessen; diese Zahl ist sicher zu niedrig. Thomsen[586]) hat für die umgekehrte Reaktion bei Gegenwart von Wasser

$$H_2S_{gasf.} + 2\,J_{aq} \rightarrow 2\,HJ_{aq} + S_{fest,\ unl.} + q'$$

$q' = 21800$ cal gemessen. Die Lösungswärme von festem Jod in wässerigem Jodwasserstoff ist vernachlässigbar, die Lösungswärme von Jodwasserstoff ist $q'' = 38400$ cal, somit ist nach Thomsen $Q' = q'' - q' = 16800$ cal, welche Wärmetönung sich aber auf den bei der Reaktion in wässeriger Lösung zunächst entstehenden unlöslichen Schwefel S_μ bezieht. Die Umwandlungswärme $S_\mu \rightarrow S_\alpha$ ist nach S. 178 $q''' = 800$ cal, es ist daher $Q = q'' - q' - q''' = 16000$ cal. Die Differenz gegenüber dem thermodynamisch von Pollitzer abgeleiteten Wert ist in Anbetracht der Unsicherheit der Korrektionen nicht sehr groß. Man wird vorläufig mit dem Mittelwert $Q = 16600$ cal rechnen dürfen.

Ganz anders als in der Gasphase verläuft diese Reaktion in wässeriger Lösung, wie anschließend schon hier besprochen sei. Schwefelwasserstoff

wirkt auf eine Lösung von Jod in Wasser*) nur so lange unter Bildung von Jodwasserstoff ein, als die Konzentration nicht über 52 Proz. HJ beträgt (Naumann[759])). Rasch verläuft die Umsetzung, die bekanntlich zur Darstellung von wässerigen Lösungen von HJ sowie in der Maßanalyse zur Bestimmung von H_2S benützt wird, nur, wenn die Konzentration an HJ geringer ist als 20 Proz. In Lösungen mit mehr als 52 Proz. HJ oder bei erhöhter Temperatur geht die Reaktion in umgekehrter Richtung, also analog wie in der Gasphase vor sich; es wird Schwefelwasserstoff nicht nur nicht mehr absorbiert, sondern unter Auflösen von Schwefel und Braunfärbung (Jod) zurückgebildet. Dem Gleichgewicht

$$H_2S + 2\,J_{\text{gelöst}} \rightleftarrows 2\,HJ_{\text{gelöst}} + S$$

entspricht eine Konzentration von etwa 6,1 nHJ. Hautefeuille[587]),[431]), Naumann[759]) und Berthelot[465]),[466]) wollten diesen Grenzzustand an Hand des Berthelotschen Prinzips durch die Annahme erklären, daß die Bildung von Jodwasserstoff nur solange stattfindet, als seine negative Bildungswärme durch die positive Lösungswärme von HJ überkompensiert wird, die Reaktion also exotherm bleibt; da die Lösungswärme mit steigender Konzentration an HJ abnimmt, wird schließlich die Lösungswärme gleich der Bildungswärme. Im Lichte der neueren Anschauungen wird man dagegen die wesentliche Verschiedenheit des Verlaufes der Reaktion gegenüber der im gasförmigen System darin erblicken dürfen, daß es sich hier um die Ionenreaktion

$$S'' + 2\,J \rightleftarrows S + 2\,J'$$

handelt**). Da das Jod eine viel stärkere Elektroaffinität hat als der Schwefel, oder da Jodwasserstoff viel stärker dissoziiert ist als Schwefelwasserstoff, so wird in verdünnten Lösungen die Reaktion unter Bildung von Jodion und Jodwasserstoff verlaufen, in konzentrierteren Lösungen aber, wo die Dissoziation gering ist, in umgekehrter Richtung. Eine genaue Bestimmung des Gleichgewichts in der wässerigen Lösung, die Pollitzer[453]) versucht hat, scheiterte an der Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung in den konzentrierten Lösungen.

Auf Metalle wirkt Schwefelwasserstoffgas im allgemeinen erst bei höherer Temperatur mit merklicher Geschwindigkeit ein. So ist trockener, vollkommen luftfreier Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur wohl ohne Einwirkung auf Quecksilber[516]),[510]),[687]), das dagegen bei 550° rasch fast vollständig in Sulfid übergeführt wird[647]),[761]); auf Antimon, Arsen[647]), Mangan, Aluminium[643]), Chrom und Nickel wirkt er erst bei dunkler Rotglut (etwa 400°) mit meßbarer Geschwindigkeit. Zinn, Eisen, Cadmium und Zink, besonders aber Kupfer werden schon bei 100° ziemlich rasch angegriffen. In der Regel bilden sich dabei die kristallisierten Formen der Sulfide[618]). Manchmal bleibt die Reaktion bald stehen, weil die gebildete Sulfidschicht das Metall vor weiterer Sulfuration schützt. In allen Fällen aber handelt es sich um ein Gleichgewicht

$$M + H_2S \rightleftarrows MS + H_2$$

*) Diese Reaktion ist 1813 von Courtois[760]) zum ersten Male beschrieben worden.

**) Das erklärt auch, warum die Reaktion z. B. in CS_2-Lösung nicht vor sich geht, wie Naumann gelegentlich[759]) beobachtet hat.

(vgl. S. 266), da die meisten Sulfide bei höherer Temperatur durch Wasserstoff zersetzt werden. Für Silber verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der Bildung von Ag_2S, in den meisten anderen Fällen in umgekehrter Richtung. Auch Nichtmetalle wie Bor oder Silicium liefern beim Erhitzen im Schwefelwasserstoffstrom Sulfide. Auf Arsenwasserstoff wirkt Schwefelwasserstoff bei etwa 300° unter Bildung von Arsensulfid (Myers[422])); offenbar führt auch diese Einwirkung zu einem meßbaren Gleichgewicht.

Auf Metalloxyde wirkt trockener Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen bei Abwesenheit von Wasser nicht oder nur sehr wenig ein[762]). Gegenteilige ältere Behauptungen[622]),[763]) dürften auf die Gegenwart von Wasser zurückzuführen sein. Bei höheren Temperaturen werden aber fast alle Metalloxyde durch Schwefelwasserstoffgas in Sulfide überführt. So erhält man „bei Weißglut" nach Berzelius die reinen Sulfide aus MnO NiO, nach Arfvedson beim Glühen[615]) aus den Oxyden von Eisen und Aluminium, nach Gautier[746]),[654]) bei Rotglut von Blei und Cadmium, nach Carnot[619]) von Chrom, nach Moissan bei 400° von Kobalt, Nickel, Zinn, Zink, Cadmium, Quecksilber bei mäßig hoher Temperatur[622]) die entsprechenden Sulfide. Dabei entwickelt sich Schwefeldioxyd und Wasserstoff oder im Fall der Oxyde der zweiten und dritten Gruppe Wasserdampf:

$$2\,MO + 3\,H_2S \rightarrow 2\,MS + SO_2 + 3\,H_2$$
$$MO + H_2S \rightarrow MS + H_2O.$$

Nach Gautier[746]) entstehen aus den Eisenoxyden Fe_2O_3 und Fe_3O_4 unter Einwirkung von H_2S bei heller Rotglut FeS, das im Falle des Fe_2O_3 mit einem Subsulfid gemischt ist, sowie SO_2 und freier Wasserstoff. Auch SO_3 wird dabei in geringer Menge gebildet. Tonerde und H_2S reagieren unter den gleichen Bedingungen nach folgender Gleichung:

$$4\,Al_2O_3 + 9\,H_2S = 2\,Al_2O_3, Al_2S_3 + 3\,SO_2 + 9\,H_2.$$

Auch bei SiO_2 und Tonerdesilikaten findet ein vollständiger oder partieller Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel statt. Wenn der Schwefelwasserstoff nicht dynamisch (beim Überleiten über die hoch erhitzten Oxyde), sondern statisch einwirkt, so daß die Reaktionsprodukte nicht rasch entfernt werden, verwickelt sich der Reaktionsverlauf, indem einerseits Schwefeldioxyd mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff Schwefel bildet, andererseits die Gegenreaktionen von rechts nach links bei höherer Temperatur in beträchtlichem Maße vor sich gehen müssen, da Wasserdampf Sulfide bei höherer Temperatur oxydiert (s. weiter unten). Die Zersetzung von H_2S durch Radiumemanation untersuchte Wourtzel[763a]) quantitativ. Es ergab sich, daß 3,3mal soviel H_2S-Moleküle zersetzt werden, als unter gleichen Verhältnissen Luftmoleküle ionisiert würden, und zwar wird umso weniger Gas zersetzt, je niedriger die Temperatur ist, während der Druck nur auf die absorbierte Strahlungsmenge von Einfluß ist.

Schwefelwasserstoff als Lösungsbestandteil.

Schwefelwasserstoff und Wasser.

Löslichkeit. Schwefelwasserstoff ist in Wasser ziemlich leicht löslich, etwas mehr als doppelt so löslich wie Kohlendioxyd. Die Eigenschaften der Lösung werden weiter unten im Zusammenhang besprochen werden, hier seien nur einige Angaben über die reine Gaslöslichkeit gemacht. Die ersten Löslichkeitsbestimmungen stammen von Schönfeld[708]),[709]) aus dem Laboratorium Bunsens. Er fand für den Adsorptionskoeffizienten α (das ist das von einer Volumeinheit Wasser unter einem Partialdruck von H_2S von 760 mm aufgenommene, auf Normalbedingungen 0^0 und 760 mm Druck reduzierte Volumen des Gases) bei:

t	2,0⁰	9,8⁰	14,6⁰	19,0⁰	23,0⁰	35,6⁰	43,3⁰
α	4,237	3,545	3,265	2,905	2,742	1,997	1,714.

Diese Zahlen faßt Bunsen in die Interpolationsformel

$$\alpha = 4{,}3706 - 0{,}083687\, t + 0{,}0005213\, t^2$$

zusammen[710]). Henrich[711]) hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Berechnung der Interpolationsformel nicht einwandfrei ist: er berechnet vielmehr aus Schönfelds Versuchsergebnissen nach der Methode der kleinsten Quadrate:

$$\alpha = 4{,}4015 - 0{,}089117\, t + 0{,}00061954\, t^2.$$

Wahrscheinlich sind aber die Werte Schönfelds überhaupt unrichtig; es scheint, daß er das Gas zwar mehrere Stunden durch das Wasser leitete, sich aber nicht überzeugte, ob tatsächlich bereits Sättigung eingetreten war. Dazu dürften bei den höheren Temperaturen noch andere Versuchsfehler kommen*), wenn die neueren Löslichkeitsbestimmungen von Fauser[713]) und von Winkler[714]), die freilich untereinander auch nicht sehr gut stimmen, richtig sind.

Fauser[713]) hat die Löslichkeit jodometrisch bestimmt und Schwefelwasserstoff verwendet, der aus Antimonsulfid und Salzsäure dargestellt und mehrfach gereinigt worden war. Er gibt folgende Mittelwerte seiner Beobachtungen an, und zwar als „Lösungskoeffizienten"**) β, d. i. die Anzahl Raumeinheiten Schwefelwasserstoffgas (reduziert auf 0^0 und 760 mm), die von einer Raumeinheit Wasser bei der Versuchstemperatur aufgenommen werden, wenn der Gesamtdruck (also der Partialdruck des Gases, vermehrt um den Dampfdruck p des Wassers bei der Versuchstemperatur) 760 mm beträgt:

t	0⁰	5⁰	10⁰	14⁰	15⁰	20⁰
β	4,6582	4,0407	3,4775	3,0674	2,9902	2,6105.

Er vergleicht seine Zahlen (für die er übrigens auch eine unrichtig berechnete Interpolationsformel angibt) direkt mit den Bestimmungen Schönfelds,

*) Ob das verwendete Gas, das aus FeS dargestellt war, rein war, ist fraglich, und die gravimetrische Analysenmethode ist auch nicht sehr zuverlässig.

**) Nicht zu verwechseln mit dem „Löslichkeitskoeffizienten" des Henryschen Gesetzes $L = c/C$, worin c und C die Konzentrationen in beiden Phasen bedeuten; L ist das $(1 + 0{,}00366\, t)$-fache des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten α.

was aber nicht zulässig ist, da Schönfeld und Bunsen die Absorptionskoeffizienten, also die unter einem Partialdruck des Gases von 760 mm aufgenommenen Volumina angeben.

Die Absorptionskoeffizienten α sowie die Löslichkeiten q (gH_2S, die von 100 g H_2O bei einem Gesamtdruck von 760 mm aufgenommen werden), die sich aus den Messungen von Winkler[714]) und Fauser[713]) berechnen, werden in der folgenden Tabelle*) mitgeteilt. Die Zahlen nach Winkler sind aus den von 10° zu 10° gegebenen Werten interpoliert.

L. W. Winkler[714])			G. Fauser[713])		Winkler[714])		
t	α	q	α	q	t	α	q
0°	4,621	0,699	4,686	0,709	21°	2,491	0,370
1	4,475	0,676	4,555	0,688	22	2,429	0,361
2	4,333	0,654	4,428	0,669	23	2,370	0,351
3	4,196	0,633	4,303	0,650	24	2,312	0,342
4	4,063	0,613	4,182	0,631	25	2,257	0,334
5	3,935	0,593	4,063	0,613	26	2,204	0,325
6	3,811	0,574	3,948	0,595	27	2,153	0,317
7	3,692	0,556	3,836	0,578	28	2,105	0,309
8	3,578	0,539	3,728	0,561	29	2,058	0,302
9	3,468	0,522	3,622	0,545	30	2,014	0,295
10	3,362	0,505	3,520	0,529	35	1,811	0,262
11	3,265	0,490	3,421	0,514	40	1,642	0,233
12	3,172	0,476	3,325	0,499	45	1,499	0,209
13	3,082	0,462	3,232	0,485	50	1,376	0,186
14	2,996	0,449	3,142	0,471	60	1,176	0,146
15	2,913	0,436	3,056	0,457	70	1,010	0,109
16	2,834	0,424	2,973	0,445	80	0,906	0,076
17	2,759	0,412	2,893	0,432	90	0,835	0,041
18	2,687	0,401	2,816	0,420	100	0,800	0,000
19	2,619	0,390	2,742	0,409			
20	2,554	0,380	2,672	0,398			

Es beträgt also die Löslichkeit nach Winkler bei 0° 0,205 Mol H_2S in 1 Liter, bei 25° 0,0983 Mol/l. Aus Dampfdruckmessungen von Schwefelwasserstoff Lösungen nach Mc Lauchlan[718]) extrapoliert sich die Löslichkeit bei 25° zu 0,1036 Mol/l, während Pollitzer gelegentlich[453]) für die Löslichkeit bei 25° (maßanalytisch bestimmt) 0,1041 Mol/l fand; diese Werte sind anscheinend zu hoch.

Über eine Beziehung zwischen dem Temperaturkoeffizienten der Gaslöslichkeit und der inneren Reibung des Lösungsmittels vgl. [712]), [715]).

Was die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck betrifft, so gehorcht Schwefelwasserstoff annähernd dem Henry-Daltonschen Gesetz[716]), [717]), wie besonders Mc Lauchlan[718]) durch Messungen des Partialdrucks von H_2S über den wässerigen Lösungen zwischen 70 und 110 mm Druck nachgewiesen hat: Er findet für das Verhältnis des Dampfdrucks (in mm Hg) zur H_2S-Konzentration der Lösung (mMol/l) bei 25° 0,735. Auch Hood[517]) hat gelegentlich seiner Untersuchung der Geschwindigkeit der Absorption von H_2S in Wasser und Perman[719]) bei der Bestimmung der Geschwindigkeit des Entweichens des Gases aus seinen wässerigen Lösungen („Evasionskoeffizient") gefunden, daß das Henrysche Gesetz von Schwefelwasserstoff

*) nach Landolt-Börnstein. 4. Aufl.

sehr annähernd befolgt wird. Das ist auch zu erwarten, denn einerseits ist seine Abweichung von den Gasgesetzen zu gering, um sich in dieser Beziehung fühlbar zu machen, andererseits ist die Lösung von H_2S so schwach elektrolytisch dissoziiert (s. weiter unten), daß auch diese Dissoziation keine wesentliche Abweichung vom Henryschen Gesetz begründen würde.

Zusatz von Elektrolyten vermindert die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser fast in allen Fällen, wie die folgende Zusammenstellung der auf Abeggs Anregung von Mc Lauchlan[718]) ausgeführten Messungen zeigt. Das Verhältnis der Löslichkeit l in der Salzlösung zu der in reinem Wasser l_0 bei 25° ist teils direkt bestimmt, teils aus den Partialdrucken abgeleitet; $\frac{l_0 - l}{n\, l_0}$ ist die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung durch das betreffende Salz der Normalität n.

Zugesetzter Elektrolyt	$\frac{l}{l_0}$ indirekt	$\frac{l}{l_0}$ direkt	$\frac{l_0 - l}{n\, l_0}$
½ n. Na_2SO_4	0,878	0,865	0,27
½ n. K_2SO_4	0 922	0,890	0,22
½ n. $(NH_4)_2SO_4$	0,918	0,910	0,18
1 n. NaCl	0,858	0,847	0,153
1 n. KCl	0,861	0,853	0,147
1 n. NH_4Cl	0,957	0,660	0,040
1 n. NaBr	—	0,935	0,065
1 n. KBr	—	0,945	0,055
1 n. NH_4Br	—	1,00	—
1 n. KJ	—	0,98	0,02
1 n. $NaNO_3$	0,896	0,893	0,107
1 n. KNO_3	0,903	0,913	0,087
1 n. NH_4NO_3	0,987	0,990	0,01
1 n. $NH_4C_2H_3O_2$	—	1,09	—
½ n. HCl	—	0,975	—
½ n. H_2SO_4	—	0,905	—
1 n. Harnstoff	—	1,02	—
1 n. $C_4H_6O_6$	—	0,944	—

Es wirken also von den untersuchten Stoffen alle löslichkeitsvermindernd mit Ausnahme von Ammoniumacetat, Ammoniumbromid und Harnstoff. Im übrigen ist die Reihenfolge der Größe der Löslichkeitsverminderung durch die verschiedenen Salze ungefähr die gleiche wie bei anderen Gasen (vgl. z. B.[720])). Sulfate wirken stärker als Halogensalze und diese im allgemeinen stärker als die Nitrate; von den Kationen ist $Na^{\cdot}$ von größerem Einfluß als $K^{\cdot}$, das wieder höher äquivalente Löslichkeitserniedrigungen verursacht als $(NH_4)^{\cdot}$. Hingegen trifft die Annahme, daß die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung für alle Konzentrationen konstant bleibt, im Falle von H_2S nur in beschränktem Konzentrationsgebiet und auch da nur in erster Annäherung zu wie die folgende Tabelle für Ammoniumsulfat zeigt:

n	0,25	0,5	1	2	3	4
$\frac{l_0 - l}{n\, l_0}$	0,16	0,18	0,18	0,15	0,15	0,13

Noch viel stärker ist die Abnahme mit der Konzentration bei Schwefelsäure, wo man von einer konstanten äquivalenten Löslichkeitsverminderung überhaupt nicht mehr sprechen kann. Eine befriedigende Darstellung des Einflusses der Elektrolyte auf die Gaslöslichkeit konnte auch in diesem Falle bislang nicht gefunden werden.

Eine geringe Löslichkeitserhöhung tritt, wie Goldschmidt und Larsen[720a]) fanden, bei der Auflösung in NaSH-Lösungen ein, wobei die Reaktion

$$H_2S + S_n'' = 2SH' + (n - 1)S$$

Platz greift, ein. In der folgenden Tabelle ist die molekulare Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen für 2 verschieden konzentrierte NaSH-Lösungen verglichen mit der Löslichkeit in Wasser dargestellt:

t	15°		25°		35°		45°	
NaSH	0,1	0,2	0,1	0,2	0,05	0,1	0,05	Mol/l
H_2S	0,132	0,129	0,104	0,1035	0,082	0,082	0,064	„
H_2S in H_2O	0,128		0,098		0,077		0,062	Mol/l

Sehr auffallend ist der Einfluß von Jodwasserstoff auf die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser (nach den Untersuchungen Pollitzers[153])). Danach nimmt die Löslichkeit von H_2S mit wachsendem HJ-Gehalt des Wassers sehr stark zu. So beträgt z. B. die Löslichkeit für 1 Atm. Gesamtdruck bei 25° bei einer Konzentration von

1,01	1,93	2,64	4,38	5,70	Mol HJ in 1 Liter
0,111	0,125	0,138	0,163	0,181	„ H_2S „ 1 Liter.

In diesem Falle scheint doch irgendeine chemische Reaktion die Löslichkeitserhöhung zu verursachen.

Hydrate von Schwefelwasserstoff. Bei Zimmertemperatur unter hohem Druck oder bei tiefen Temperaturen unter gewöhnlichem Druck vermag Schwefelwasserstoff mit Wasser ein kristallisiertes Hydrat zu bilden, das zuerst Wöhler[721]),[722]) beschrieben hat. Fig. 6 gibt die p — t-Projektion für das System Schwefelwasserstoff — Wasser, das von Cailletet und Bordet[723]), Forcrand und Villard[724]),[725]) und besonders eingehend von Scheffer[559]) studiert worden ist. Das Diagramm erinnert an das des Schwefeldioxydhydrates, das durch Roozeboom zu einem Schulbeispiel für Gleichgewichte mit zwei flüchtigen Komponenten geworden ist, ist aber nicht so genau bekannt wie dieses und namentlich unterhalb 0° kaum untersucht. Jedenfalls wird der Schmelzpunkt von Eis A durch Schwefelwasserstoff bis zu einem kryohydratischen Punkt B erniedrigt werden, bei dem sich das feste Hydrat auszuscheiden beginnt. Dieser vierfache Punkt ist nicht bekannt, und die noch nicht untersuchten Kurven AB, BE sind daher in der Figur nur schematisch (auch nicht maßstabgetreu) angegeben und punktiert. Der Dampfdruck p, der dem Punkt B entspricht, ist jedenfalls geringer als 1 Atmosphäre; Prytz und Holst[716]) haben in der Absicht, die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser bei 0° zu bestimmen, sehr sorgfältig die Ge-

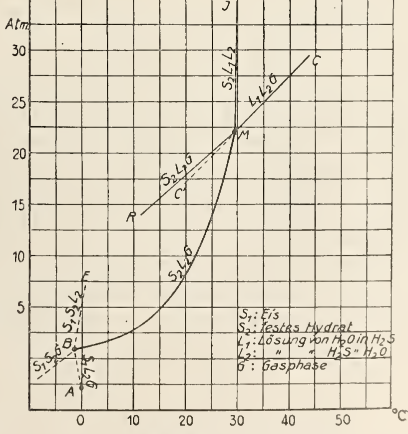


Fig. 6. System $H_2S - H_2O$.

frierpunktserniedrigung, die reines Wasser durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff erleidet, zu 0,4016° gemessen. —0,4016° bei 1 Atmosphäre wird wahrscheinlich ein Punkt der Kurve BE sein, die die Änderung des Gleichgewichtes Eis, Hydrat und Lösung L_2 mit dem Druck bestimmt. Ebenso wie bei Schwefeldioxyd muß man hier ein großes Gebiet beschränkter Mischbarkeit zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser mit zwei flüssigen Phasen annehmen: Lösung L_1 entsprechend $H_2S \cdot mH_2O$ und Lösung $L_2 : H_2O \cdot nH_2S$. BM ist die Gleichgewichtskurve für die drei Phasen: Hydrat, Lösung L_2 und Dampf. Die Lage dieser Kurven haben bei niedrigen Temperaturen Cailletet und Bordet, Forcrand und Villard und bei höheren Temperaturen auch noch Scheffer bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt:

Kurve BM.
(Dampfdruck von Hydrat im Gleichgewicht mit Lösung L_2).

Cailletet		Forcrand		Scheffer	
t	p	t	p	t	p
1°	2 atm.	0°	731 mm	16,3°	5,3 atm.
5,4°	2,3 „	0,85°	808,7 „	17,9°	6,3 „
8,0°	3,0 „	1°	820 „	19,7°	7,6 „
10,8°	3,6 „	2,8°	982 „	21,0°	8,6 „
12,2°	4,7 „	3,8°	1083 „	23,3°	10,7 „
14,0°	5,4 „	4,5°	1163 „	24,8°	12,9 „
15,5°	6,6 „	5,2°	1250 „	25,6°	14,0 „
18,1°	7,9 „	9°	2,5 atm.	27,4°	17,1 „
22,8°	11,0 „	11,8°	3,5 „	28,5°	19,5 „
25,0°	16,0 „	14,5°	4,25 „	29,2°	21,3 „
		17,5°	5,8 „		
		23°	9,2 „		
		25°	11 „		
vierf.		28,5°	16 „		
Punkt M	29 „	+29°	23 „	29,5°	22,1 „

Wir haben bis 16° die Zahlen von Forcrand als richtig angenommen, darüber aber die Kurve nach den sorgfältigen Messungen Scheffers konstruiert, deren Resultate zwischen denen von Cailletet und von Forcrand liegen. Demnach wird der Dampfdruck des Hydrats (im Gleichgewicht mit der Lösung L_2) bei +0,35°, also knapp oberhalb 0° gleich einer Atmosphäre. Der vierfache Punkt M, wo das Hydrat mit Lösung L_1, Lösung L_2 und der Dampfphase im Gleichgewicht ist (oder wie er früher bezeichnet wurde, der „kritische Punkt" des Hydrats) liegt bei +29,5° und 22,1 atm. Nach Scheffer enthält die Lösung L_1 bei diesem Punkt 1,3 Mol Proz H_2O, die Lösung L_2 3,4 Mol Proz. H_2S, was natürlich nur in der Raumfigur zur Geltung kommt.

Die Kurve RM, d. i. die Dampfdruckkurve des Hydrats im Gleichgewicht mit der Lösung L_1, fällt praktisch bis auf 0,1—0,2 atm. zusammen mit der (in der Figur nicht verzeichneten) Dampfdruckkurve von reinem Schwefelwasserstoff. Ebenso liegt äußerst nahe an der letzteren die Kurve CMC', d. i. die Dampfdruckkurve für beide Lösungen L_1 und L_2 im Gleichgewicht der drei Phasen. Diese Kurve ist natürlich unterhalb M metastabil und geht durch Ausscheidung von Hydrat in BM über. Obwohl also die Abstände dieser 3 Kurven sehr nahe den möglichen Fehlern der Druckmes-

sung liegen, ist nach Scheffer schon aus theoretischen Gründen anzunehmen, daß C′M unterhalb RM und diese Kurve unterhalb der Tensionskurve von reinem H_2S liegt.

Er fand für RM:

T =	17,4°	19,0°	20,9°	21,8°	23,8°	26,0°	27,3°	28,4°
p (atm.)	16,6	17,2	18,0	18,4	19,4	20,7	21,0	22,1.

Ferner für C′MC:

T =	19,4°	21,4°	24,8°	25,8°	28,0°	29,2°	31,2°	33,2°
p (atm.)	17,3	18,2	19,8	20,3	21,3	21,9	22,9	24,0.

Von M geht schließlich noch die Kurve MJ aus, die analog einer Schmelzdruckkurve die Abhängigkeit des Gleichgewichts von Hydrat mit beiden Schichten L_1 und L_2 vom Druck darstellt. Auf dieser Kurve konnte Forcrand den Punkt 30°, 50 atm., Scheffer den Punkt 29,8°, 32 atm. feststellen. Ähnlich wie bei einem Schmelzpunkt ruft große Druckänderung nur eine sehr geringe Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur entlang MJ hervor. Die Kurve ist jedoch wie bei SO_2 von der Druckachse abgewendet: die Hydratbildung unter beiden Schichten erfolgt also unter Volumverminderung.

Über die Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffhydrats herrschte lange Zeit Ungewißheit. Die ersten Analysen von Forcrand[724]) ergaben 12,4 bis 15,9 H_2O auf 1 H_2S. Später hat er gemeinsam mit Villard[725]) kleine Kristalle, die weniger Wasser einschließen sollten, analysiert; er fand 6,5 bis 7,5 H_2O für 1 H_2S und nahm die Formel $H_2S \cdot 7 H_2O$ als wahrscheinlich an. Villard[726]) dagegen hielt später wegen der Analogie und Isomorphie des Hydrats mit dem von Stickoxydul (nachgewiesen durch Impfung) die Formel $H_2S \cdot 6 H_2O$ für wahrscheinlicher, und Forcrand schloß sich einige Jahre später[814]) gleichfalls nur nach Analogieen (und zwar thermodynamischer Natur) dieser Auffassung an, da er wegen der Schwierigkeiten, Einschlüsse von Wasser in den Kristallen zu vermeiden, es für aussichtslos hielt, die Formel durch genaue Analyse festzustellen. Scheffer[559]) hat unter allen Vorsichtsmaßregeln erst das Dreiphasengleichgewicht Hydrat, Lösung, Dampf hergestellt, daraus bei − 80° den überschüssigen Schwefelwasserstoff entfernt und dann analysiert; seine Ergebnisse schwanken zwischen 5,1 und 5,5 Molekeln Wasser. Da aber alle Fehlerquellen den Wassergehalt zu hoch erscheinen lassen, kann wohl endgültig die Zusammensetzung des Hydrats als $H_2S \cdot 5 H_2O$ Schwefelwasserstoffpentahydrat angenommen werden. Eine Bestimmung des Wassergehalts auf ganz anderem Wege ist von Scheffer und Meyer[726a]) ausgeführt worden. Aus der Messung der Wärmetönungen der beiden Reaktionen:

$$H_2S \cdot n H_2O_{(fest)} \rightleftarrows H_2S_{(Gas)} + n H_2O_{(fest)} - 5550 \text{ cal}$$

und

$$H_2S \cdot n H_2O_{(fest)} \rightleftarrows H_2S_{(Gas)} + n H_2O_{(fl)} - 14350 \text{ cal}$$

ergibt sich die Schmelzwärme von $n H_2O$ zu 8800 cal und damit $n = 6$.

Andere Lösungsmittel.

Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Alkohol ist viel größer als in Wasser, nimmt aber mit steigender Temperatur sehr stark ab. Carius[727])

hat sie (gleichfalls in Bunsens Laboratorium) gemessen und für den Absorptionskoeffizienten (in Alkohol von der Dichte $D_{20} = 0{,}792$) gefunden:

bei t =	1,0°	4,0°	7,5°	10,6°	17,6°	22,0°
α =	17,367	15,198	13,246	11,446	8,225	6,624.

Diese Zahlen sollen sich durch die Interpolationsformel

$$\alpha = 17{,}891 - 0{,}65598\, t + 0{,}00661\, t^2,$$

nach Henrich[711]) aber besser durch

$$\alpha = 18{,}019 - 0{,}71259\, t + 0{,}0088556\, t^2$$

ausdrücken lassen. Eine Nachprüfung dieser Werte, die möglicherweise durch dieselben Fehlerquellen, wie die Löslichkeitsbestimmungen in Wasser aus dem Bunsenschen Laboratorium unsicher sind*), liegt bis jetzt nicht vor.

Durch Zusatz von Wasser zu Alkohol wird die Löslichkeit zunächst geringer, hat ein Minimum für eine Mischung von etwa 13 Mol-Proz. Alkohol und steigt dann wieder ein wenig, wie aus folgenden Ergebnissen Mc Lauchlans[718]) bei 25° hervorgeht, wobei die Löslichkeit in reinem Wasser bei dieser Temperatur gleich 1 gesetzt ist:

Mol-Proz. Alkohol im Gemisch	100	47,75	23,60	9,25	5,18	1,60	0 Proz.
Löslichkeitsverhältnis	2,16	1,95	1,28	0,91	0,933	0,96	1

Bei annähernd derselben Konzentration zeigt auch die Löslichkeit einiger anderer Gase in Alkohol-Wassergemischen ein Minimum.

Die Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Glyzerin ist nach Mc Lauchlan[718]) bei 25° 0,86 der in Wasser; der Absorptionskoeffizient ist ist also bei 25° etwa 2,0. Die Löslichkeit in 50 proz. Glyzerin-Wassergemischen hat Lepage[589]) gelegentlich zu etwa 0,6 der in Wasser gefunden: danach müßte man schließen, daß auch für diese Gemische ein Löslichkeitsminimum besteht. Es ist bemerkenswert, daß Schwefelwasserstoff im Gegensatz zu den meisten anderen Gasen in Glyzerin recht gut löslich ist.

Mc Lauchlan[718]) hat auch die Löslichkeit von H_2S in Gemischen von Essigsäure und Wasser bei 25° untersucht. Wenn die Löslichkeit in reinem Wasser bei dieser Temperatur 1 gesetzt wird, so ist die in Gemischen mit

8,85	16,7	35,5	55,7	67,8	98,58 Mol-Proz. Essigsäure:
0,98	0,955	1,035	1,29	1,40	3,81

Auch hier ist also ein Minimum in der Löslichkeitskurve vorhanden.

Die Absorptionskoeffizienten von Schwefelwasserstoff in wasserhaltiger Gelatine hat Hagenbach[518]) nicht wesentlich verschieden von denen in Wasser gefunden.

Binäre Gemische von Schwefelwasserstoff und Bromwasserstoff bzw. Jodwasserstoff haben Steele und Bagster[558]) untersucht und

*) Vor allem ist auch von Carius die Reduktion der gewogenen H_2S-Mengen auf Kubikzentimeter mit dem zu großen Wert von 1,912 für die Dichte vorgenommen worden.

die Dampfdruck- und Partialdruckkurven aufgenommen. Für das System H_2S—HBr zeigt sich die interessante Erscheinung, daß ein Gemisch von kleinstem Dampfdruck (also von maximalem Siedepunkt) existiert, mit etwa 38 Proz. HBr. Gegen die Annahme einer Verbindung spricht der normale Verlauf der Schmelzkurve, den Bagster[728]) festgestellt hat. Im Falle von H_2S-HJ zeigt sich kein Minimum der p-x-Kurve, vielmehr ist die Partialdruckkurve, z. B. bei 60°, eine gerade Linie, also ein Fall von „idealer Lösung".

Die binären Gemische von Schwefelwasserstoff und Ammoniak sind namentlich im Hinblick auf die Bildung der Verbindung NH_4HS von Troost[729]), Isambert[730]), ferner in neuerer Zeit von Walker und Lumsden[731]), Magnusson,[539]), Briner[732]) und besonders eingehend von Scheffer[551]),[733]) untersucht worden.

Binäre Gemische mit Methylalkohol und Methyläther haben Baumé und Perrot[734]) mittels der Schmelzkurven studiert und die Existenz der Verbindung $(CH_3)_2O \cdot H_2S$ auf diese Weise sichergestellt.

Verbindungen von Schwefelwasserstoff mit salzartigen Stoffen sind in einzelnen Fällen bereits früher beobachtet und analysiert worden, besonders bei den Aluminiumhalogeniden (Wöhler[735]), Baud[736]), Weber[736a]) Plotnikow[736b])). Eine neuere Untersuchung von Biltz und Keunecke[736c]) über derartige Verbindungen — die sie als Thiohydrate bezeichnen — hat gezeigt, daß nur verhältnismäßig wenige Halogenide sich mit Schwefelwasserstoff vereinigen. Die bisher bekannt gewordenen Verbindungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und zwar findet sich unter 1 die Formel der Thiohydrate, unter 2 ihre Zersetzungstemperatur (Temperatur, bei der ihr H_2S-druck = 100 mm), unter 3 die berechnete Nullpunktsbildungswärme in kcal bei Anlagerung von $1 H_2S$ an das Halogenid oder das H_2S-ärmere Produkt, und schließlich unter 4 die Gesamtbildungswärme in kcal für 1 Mol H_2S (Gas) und Halogenid.

Thiohydrate nach Biltz und Keunecke[736c]).

1	$AlCl_3$ H_2S	$AlBr_3$ H_2S	AlJ_3 $2H_2S$	AlJ_3 $4H_2S$	$BeBr_2$ $2H_2S$	BeJ_2 $2H_2S$	$TiCl_4$ H_2S	$TiCl_4$ $2H_2S$	$TiBr_4$ H_2S	$TiBr_4$ $2H_2S$	$SnCl_4$ $2H_2S$	$SnCl_4$ $4H_2S$
2	+ 14°	+ 30°	+ 11°	— 79°	+ 1°	— 83°	+ 2°	— 41,5°	— 7,5°	— 50,5°	— 58°	— 81°
3	9,22	9,72	9,13	6,30	8,85	6,15	8,86	7,49	8,56	7,20	6,98	6,21
4	—	—	9,13	7,71	—	—	8,86	8,18	8,56	7,88	6,98	6,60

Mit vielen organischen Basen soll sich nach Peters[737]) flüssiger Schwefelwasserstoff zu Verbindungen von der schematischen Formel $(Base)_2(H_2S)$ vereinigen.

In den ternären Systemen von organischen Halogenverbindungen mit Wasser und Schwefelwasserstoff bilden sich bei tiefer Temperatur, wie Loir[738]) und Forcrand[724]) gezeigt haben, kristallinische hydratartige Verbindungen, für die Forcrand zuerst die allgemeine Formel $A \cdot 2H_2S \cdot 23H_2O$, später[814]) die Formel $A + 7H_2O + 2(H_2S \cdot 6H_2O)$ aufgestellt hat. Solche Verbindungen bilden z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylbromid, Chlorpikrin, Äthyljodid und viele andere Halogenester. Die von Forcrand bestimmten Dissoziationsdrucke dieser Hydrate bedürfen wohl noch einer Nachprüfung auf Grundlage der Phasenregel.

Über flüssigen Schwefelwasserstoff als Lösungsmittel siehe S. 227f.

Schwefelwasserstoffsäure *).

Die wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff ist eine sehr schwache Säure. Das geht schon daraus hervor, daß man z. B. durch Kochen oder Evakuieren den Schwefelwasserstoff aus der wässerigen Lösung ganz austreiben kann, was bei anderen Wasserstoffsäuren, wie Chlorwasserstoff usw., nicht gelingt. Schwefelwasserstoff ist nach Blausäure die schwächste unter den Wasserstoffsäuren. Es können eines oder beide Wasserstoffatome des Schwefelwasserstoffs als Wasserstoffionen abgespalten werden, er kann also als einbasische oder als zweibasische Säuren wirken:

$$H_2S \rightleftarrows HS' + H^{\cdot}$$
$$HS' \rightleftarrows S'' + H^{\cdot}.$$
$$\overline{H_2S \rightleftarrows 2H^{\cdot} + S''}$$

Wie in allen ähnlichen Fällen ist die Dissoziation in der ersten Stufe viel größer als in der zweiten. Die erste Dissoziationskonstante $K_1 = \frac{[H^{\cdot}][HS']}{[H_2S]}$ läßt sich aus den Leitfähigkeitsmessungen von verdünnten Lösungen von Schwefelwasserstoff ableiten. Die elektrische Leitfähigkeit von wässerigen Schwefelwasserstofflösungen ist sehr gering. Nach ungefähren Messungen von Ostwald[596]), Weigel[597]) und Bouty[598]) hat Paul[599]) die Leitfähigkeit bis zu Verdünnungen von 30 l/Mol, Walker und Cormack[600]) bis V = 125 l/Mol bestimmt. Am genauesten sind wohl die Messungen der molekularen Leitfähigkeit bei 18° von Auerbach[601]), die in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben sind. Die Werte der Dissoziationskonstante K_1 sind daraus unter der Annahme berechnet, daß der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit bei 18° 380 beträgt (Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten bei 18° von SH' = 62 [s. weiter unten] und von $H^{\cdot}$ = 318). Nach den neueren Bestimmungen ist dieser Wert für H ein wenig zu hoch, was aber an der Größe der Dissoziationskonstante nicht viel ändert.

Leitfähigkeit von wässerigen Schwefelwasserstofflösungen bei 18° nach Auerbach.

v l/Mol	$\varkappa \cdot 10^{-6}$ rez. Ohm · cm	Λ	$K_1 \cdot 10^7$
22,56	23,83	0,538	0,890
35,9	19,16	0,688	0,914
69,9	13,65	0,954	0,904
113,9	10,75	1,224	0,914
233,3	7,47	1,743	0,906

Mittel $K_1 = 0,91 \cdot 10^{-7}$
Paul . . . . $1,2 \cdot 10^{-7}$
Walker und Cormack $0,57 \cdot 10^{-7}$

Schwefelwasserstoff nimmt somit unter den schwachen Säuren eine Mittelstellung zwischen Borsäure und Kohlensäure ein. Es sind die Dissoziationskonstanten von:

*) Daß die wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff sich wie eine Säure verhält, hat schon Berthollet[435]) klar ausgesprochen.

	$K_1 \cdot 10^7$	Dissoziationsgrad in 0,1 n-Lösung
Kohlensäure	3,04	0,174 Proz.
Schwefelwassserstoff	0,91	0,095 „
Borsäure	0,07	0,013 „
Blausäure	0,013	0,011 „

Dieser geringen Dissoziationskonstante entspricht auch das chemische Verhalten von Schwefelwasserstoff, wie weiter unten besprochen wird.

Die zweite Dissoziation der Schwefelwasserstoffsäure $HS' = S'' + H$ ist äußerst gering, HS' ist weniger dissoziiert als etwa Wasser. Die Dissoziationskonstante

$$K_2 = \frac{H^{\cdot} \cdot S''}{HS'}$$

ist daher schwierig zu bestimmen. Man kann zu diesem Zweck von der Hydrolyse des Natriumsulfids ausgehen. Natriumsulfid ist in wässeriger Lösung als Salz einer starken Base und einer schwachen Säure sehr weitgehend hydrolysiert:

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaSH$$

oder

$$S'' + H_2O \rightleftarrows OH' + SH'.$$

Küster und Heberlein[602]) haben nach der nicht sehr zuverlässigen Methode von Koelichen den Hydrolysengrad bestimmt, indem sie die Konzentration der OH'-Ionen durch die katalytische Spaltung von Diacetonalkohol in wässeriger Lösung maßen. Sie berechnen die Hydrolysengrade in 0'1 n-Lösungen bei 25⁰

für Na_2S zu 86,4 Proz.,
„ NaSH „ 0,15 „

Für das Gleichgewicht $S'' + H_2O \rightleftarrows SH' + OH'$ wäre danach unter gewissen Annahmen über den Dissoziationsgrad der Salze die Hydrolysenkonstante

$$K' = \frac{[HS'] \cdot [OH']}{[S'']} = 0{,}4,$$

was kombiniert mit der Dissoziationskonstante von Wasser

$$K_w = [H^{\cdot}][OH'] = 1{,}2 \cdot 10^{-14}$$

für die Konstante der zweiten Dissoziation von Schwefelwasserstoff

$$K_2 = \frac{[H^{\cdot}] \cdot [S'']}{[HS']} = \frac{K_w}{K'} = 3 \cdot 10^{-14}$$

ergäbe. Nach den Untersuchungen von Knox[603]) über die Komplexbildung zwischen HgS und Na_2S muß man aber schließen, daß die Hydrolyse von Natriumsulfid in verdünnten Lösungen noch stärker ist als Küster berechnet, und in 0,1 n-Lösungen 98 bis 99 Proz. beträgt. Dies ergibt für die Hydrolysenkonstante K' etwa 10 und für die zweite Dissoziationskonstante des Schwefelwasserstoffs $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$. Dieser Wert ist denn auch als der wahrscheinlichere anzunehmen. Die zweite Dissoziationsstufe von Schwefelwasserstoff ist also außerordentlich gering.

In wässeriger Lösung von Schwefelwasserstoff bei normalem Druck ist bei 25⁰ die Konzentration von H_2S etwa 0,098 Mol/l, diese Lösung enthält

also $\sqrt{0{,}098 \cdot K_1}$ oder $0{,}95 \cdot 10^{-4}$ Grammionen HS′, aber nur $1{,}2 \cdot 10^{-15}$ Grammionen S″, und weil sehr annähernd [H˙] = [HS′] gesetzt werden kann, $0{,}95 \cdot 10^{-4}$ Grammionen H˙. Die Lösung reagiert daher nur sehr schwach sauer. Dieses Verhältnis von SH′ zu S″ ändert sich natürlich in alkalischen Lösungen zugunsten von S″, da nach obiger Gleichung

$$\frac{[S'']}{[SH']} = \frac{K_2}{K_w}[OH'] = 0{,}1\,[OH'],$$

aber erst für [OH′] = 10, also in 10 n. alkalischen Lösungen würde die Konzentration an S″-Ion gleich der an SH′-Ion sein.

Die Neutralisationswärme von Schwefelwasserstoff haben Berthelot und Thomsen gemessen.

Die Thomsenschen Messungen[599a]) zeigen, daß sich der Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung bei der Neutralisation wie eine einbasische Säure verhält, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht:

$1\,H_2S + 1\,NaOH\,aq$ ergibt 7740 cal
$1\,H_2S + 2\,NaOH\,aq$ „ 7800 „ .

Die Neutralisation mit $Ba(OH)_2$ liefert das gleiche Bild:

$1\,H_2S\,aq + {}^1/_2\,Ba(OH)_2$ ergibt 7880 cal
$1\,H_2S\,aq + 1\,Ba(OH)_2$ „ 7970 „ .

Anderen Basen gegenüber findet ein ähnliches Verhalten statt.

Das **Sulfidion** S″ ist wahrscheinlich farblos. Seine Wanderungsgeschwindigkeit beträgt bei 18° nach Paul[599]) 62, nach Walker und Cormack[600]) 58. Es zeigt deutliche Tendenz zur Komplexbildung unter Anlagerung von Schwefel. Die so gebildeten Polysulfidionen sollen weiter unten beschrieben werden.

Das **elektrolytische Potential von Schwefel.** Für das Potential der anodischen Entladung von S″-Ionen zu festem Schwefel liegt nur eine brauchbare*) direkte Messung von Küster und Hommel[605]), [606]) vor, die für die Kette

(Pt)	Na_2S 0,5 molar	KCl, Hg_2Cl_2 1,0 m	Hg

bei 25° die EK — 0,80 Volt fanden. Auch dieser Wert ist allerdings sehr unsicher; es wurde zwar in Wasserstoffatmosphäre gemessen, aber die Luftwirkung war nicht völlig auszuschließen; ähnlich wie beim Verhalten der Sauerstoffelektrode in neutralen Lösungen ist die Konzentration von Schwefel an der Elektrodenoberfläche allzu veränderlich. Nimmt man aber diese Bestimmung an, so läßt sich die Konzentration der Lösung an S″-Ion auf Grund des Hydrolysengrades der Schwefelnatriumlösung nach Knox[607]) zu etwa 0,03 Mol/l berechnen (s. Seite 249). Man erhält so für das Normalpotential von S″ — 0,56 Volt.

Angesichts der Veränderlichkeit dieser Ketten ist vielleicht der indirekte Weg der Bestimmung dieses Potentials vorzuziehen, indem man nach dem Vorgange von Bodländer[609]) in erster Annäherung die Bildungswärme schwerlöslicher Sulfide aus den Elementen ihrer freien Bildungsenergie gleichsetzt und diese aus der EK einer gedachten galvanischen Kette mit dem betreffenden Metall und kristallisiertem Schwefel als Elektroden, der gesättigten

*) Einen vergeblichen Versuch einer Bestimmung dieses Potentials nach der Simultanmethode machte Loimaranta[604]).

Lösung des Sulfids als Elektrolyten berechnet. Man braucht dazu die Kenntnis der Löslichkeitsprodukte der schwerlöslichen Sulfide. Für Silbersulfid beträgt dieses nach Knox $3{,}9 \cdot 10^{-50}$, nach Bernfeld-Lucas $1{,}47 \cdot 10^{-50}$ (vgl. dieses Handbuch II/1 S. 768). Setzen wir $L = 2 \cdot 10^{-50}$ und die Bildungswärme Q mit Thomsen[608]) = 3330 cal, so erhalten wir nach der Bodländerschen[609]) Formel $\frac{Q}{2 \cdot 23050} = -\varepsilon_{Ag} + \varepsilon_S - 0{,}029 \log L$ für $\varepsilon_S = -0{,}57$ Volt. Noch genauer ist wahrscheinlich die Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Thalliumsulfid auf analytischem Wege durch Bruner und Zawidzki[610]). Sie fanden es für 18° $L = 4{,}5 \cdot 10^{-23}$ und berechneten daraus nach der Formel von Bodländer*) unter Benutzung der Bildungswärme vom Thalliumsulfid, Q = 19700 cal, für das Normalpotential von $S|S''$ $\varepsilon = -0{,}545$ Volt. Die letzte Stelle ist unsicher, und wir können daher mit Auerbach[612]) das Normalpotential für die anodische Entladung $S'' + 2 \oplus \rightarrow S_{fest}$ gegen die Normalwasserstoffelektrode ${}_0\varepsilon_h = -0{,}55$ Volt annehmen.

Schwefel ist also um mehr als 1 Volt „unedler" als Jod, d. h. er bildet entsprechend weniger leicht Anionen, oder anders ausgedrückt: Schwefel-Ion ist ein viel stärkeres Reduktionsmittel als Jod-Ion, Jod ist ein viel stärkeres Oxydationsmittel als Schwefel. Daraus erklärt sich auch die Oxydation von Schwefelwasserstofflösungen, in denen S''-Ion, wenn auch nur in geringer Menge, stets enthalten ist, durch Jod Ganz allgemein läßt sich aus der Stellung von Schwefel in der Spannungsreihe ableiten, daß die Lösungen, die freies S''-Ion enthalten, leicht oxydierbar sein müssen, weil die Oxydation zu Schwefel der freiwillig verlaufende Vorgang ist. Auch das sonstige chemische Verhalten des Sulfidions stimmt mit dieser Stellung in der Spannungsreihe überein. Der geringen Elektroaffinität des Schwefels entspricht auch die Schwerlöslichkeit der meisten Metallsulfide in Wasser. Nur die Sulfide der Metalle, deren Potential unter —1,0 Volt liegt, sind praktisch löslich. Bei der Aufnahme von Zersetzungskurven fanden Müller und Nowakowski[612a]) bei 0,53 V. nur ein schwaches Ansteigen der Kurven beim Schwefel.

Chemisches Verhalten von Schwefelwasserstoffwasser.

Die wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff ist an der Luft nur wenig haltbar. Der Sauerstoff der Luft oxydiert sie, und sie trübt sich unter Abscheidung von fein verteiltem Schwefel. Licht scheint diese Oxydation zu befördern[538]). Man bewahrt daher diese Lösung besser im Dunkeln auf oder verringert die Oxydationsgeschwindigkeit durch Überschichten mit Petroleum[590]) oder durch Zusatz von Glyzerin[588]), [589]), [591]), Rohrzucker, Salicylsäure[591]) oder Kampfer[592]).

Wasserstoffsuperoxyd oxydiert die wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff zu Schwefel, bei Gegenwart von Alkali aber bis zu SO_4''[593]). Jodate und Bromate werden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Halogen und Schwefel oder SO_4'' reduziert, ebenso Chromate, nicht aber Kaliumchlorat oder Kaliumperchlorat[594]). Viele mehrwertige Kationen, wie $Fe^{\cdots}$, werden durch Schwefelwasserstoff zuerst reduziert und dann gefällt.

Das chemische Verhalten von Lösungen von Schwefelwasserstoff in anderen Lösungsmitteln (Äther und Benzonitril) hat Naumann[595]) untersucht.

---

*) Die ursprüngliche Berechnung[611]) haben sie, von Auerbach auf einen Fehler aufmerksam gemacht, später[610]) verbessert.

Salze der Schwefelwasserstoffsäure (Sulfide).

Schwefelwasserstoff als zweibasige Säure bildet 2 Reihen von **Salzen**, die sauren Salze oder Hydrosulfide und die normalen Salze oder Sulfide.

Von den Hydrosulfiden sind nur die der Alkalimetalle und der alkalischen Erden in fester Form bekannt. Sie sind farblos, in Wasser sehr leicht löslich; die Lösungen sind hydrolytisch gespalten und reagieren daher alkalisch. So ist Natriumhydrosulfid schon in 0,1 n. Lösung nach Walker zu 0,14 Proz., nach Küster und Heberlein[602]) zu 0,15 Proz. hydrolysiert.

Hydrosulfide von	Formel	Bildungswärme des wasserfreien Salzes
Li	LiSH	
Na	$NaSH.2H_2O$	55700 cal
	$NaSH.3H_2O$	Sabatier[637])
K	$KSH.{}^1/_2H_2O$	64000 cal
		Sabatier[637])
Rb	RbSH	
Ca	$Ca(SH)_2.6H_2O$	
Sr	$Sr(SH)_2.xH_2O$	

In neuerer Zeit hat Rule[613]) durch einen Kunstgriff, indem er in die alkoholische oder Benzol-Lösung der Metalläthylate H_2S einleitete, NaSH und KSH wasserfrei in Form äußerst hygroskopischer weißer mikrokristallinischer Niederschläge erhalten können.

Die Sulfide der Metalle finden sich vielfach als Erze in kristallisiertem Zustand in der Natur vor: Kiese, Glanze, Blenden. Für die künstliche Darstellung der Sulfide kommen vor allem folgende Verfahren in Betracht:

1. Synthese aus dem Metall und Schwefel, da sich ja die meisten Elemente mit Schwefel in der Kälte oder bei höherer Temperatur meist unter starker Wärmeentwicklung, manchmal unter explosiven Erscheinungen verbinden. In einzelnen Fällen kann man auch, wie Spring[614]) gezeigt hat, durch sehr starken Druck (bis zu 6000 Atmosphären) die Reaktion der Metallpulver mit festem Schwefel stark beschleunigen.

2. Durch Erhitzen von Metalloxyden mit Schwefel erhält man in einigen wenigen Fällen die Sulfide. Die Alkalisulfide erhält man dabei nur gemengt mit Polysulfiden und Thiosulfat (z. B. Schwefelleber), oft auch Sulfat. MnO (Arfvedson[615])), ZnO und CdO sollen dagegen so mehr oder weniger reine Sulfide geben.

3. Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Metalle und einige Metalloide (s. Seite 236ff.), zum Teil bei Luftzutritt, oder auf Metalloxyde (s. Seite 239) bilden sich Sulfide. Man erhält auch aus vielen Metallsalzen, flüchtigen Chloriden[616]), [617]), [618]), [618a]), aus Karbonaten und Arsenaten[619]) von Schwermetallen bei starkem Erhitzen unter Überleiten von Schwefelwasserstoff Sulfide, und zwar in den meisten Fällen die kristallisierten Modifikationen, ferner noch durch Reduktion von Sulfaten, z. B. mit Kohle.

4. Metalle, die keine große Neigung zur Bildung von Karbiden haben, oder deren Oxyde kann man durch Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff, der ja bei höheren Temperaturen rasch dissoziiert, sulfurieren. So erhält man aus Mangan, Nickel (Gautier und Hollopeau[620])), aus Zink u. a. durch

Überleiten von Schwefelkohlenstoffdämpfen bei 1000° bis 1400° die entsprechenden Metallsulfide. Die Oxyde vieler Metalle (Pb, Hg, Sb) liefern mit Schwefelkohlenstoff im Einschmelzrohr behandelt nach Schlagdenhauffen[473], [474]) schon bei 200° bis 250° Kohlendioxyd und die kristallisierten Sulfide. Noch besser ist es, die verdünnten Metallösungen unter Druck mit Schwefelkohlenstoff zu behandeln, wobei wahrscheinlich zunächst die Zersetzung $CS_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2S + CO_2$ und erst sekundär die Fällung der Sulfide erfolgt.

Statt Schwefelkohlenstoff kann man aber auch ein leicht dissoziierbares Metallsulfid verwenden. So liefert z. B. Eisen mit Antimonsulfid Antimon und Eisensulfid.

Diese Reaktion spielt in der Metallurgie als sogenannte „Niederschlagsarbeit" eine wichtige Rolle. Um aus einem Sulfiderz das Metall zu erhalten, setzt man ein anderes Metall der Schmelze zu, dessen Sulfid eine höhere Dissoziationstemperatur hat, z. B. in dem eben angeführten Fall zu Antimonsulfid (Spießglanz) Eisen oder zu Zinnober (HgS) gleichfalls Eisen, zu Ferrosulfid dagegen Mangan, weil das Mangansulfid eine noch höhere Dissoziationstemperatur oder eine noch geringere Dissoziationsspannung hat als das Ferrosulfid. Man macht die Desulfurierung mittels der „Niederschlagsarbeit" in der Praxis noch wirksamer, indem man die Dissoziationsspannung des entstehenden Sulfids (also bei Behandlung eines Sulfiderzes mit Eisenmetall die des Ferrosulfids) durch Zusatz von Alkalisulfid noch weiter erniedrigt; denn die Eisen—Alkali—Doppelsulfide haben erfahrungsgemäß geringere Dissoziationstensionen als Ferrosulfid. Außerdem erzielt man dadurch, daß die Schmelzen dünnflüssiger sind, andere technische Vorteile.

5. Manche Metallsalze von Schwefel-Sauerstoffverbindungen, besonders Sulfate (siehe weiter unten), dissoziieren beim Erhitzen unter Bildung von Sulfiden. In anderen Fällen kann man die Sulfate durch Glühen mit Kohle oder durch Überleiten von Wasserstoff oder von Schwefeldampf bei hoher Temperatur zu Sulfiden reduzieren. So erhält man besonders die Sulfide der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle, von Nickel und Mangan, weniger gut auch die Sulfide von Kobalt und Kupfer auf diese Weise. In anderen Fällen erhält man aber nur Gemenge mit Oxyden oder bei Verwendung von C mit Karbiden, und im Falle der leicht dissoziierbaren Sulfide von Blei und Thallium die Metalle, besonders wenn man — wie Mourlot[621]), der die Reduktion der Sulfate mit Kohle besonders ausgearbeitet hat — bei etwa 2000° arbeitet. Die Reduktion der Sulfate mit Wasserstoff hat Arfvedson[615]) namentlich für die Salze von Mangan, Nickel, Kobalt, Eisen und Blei untersucht und die Sulfide, allerdings gemengt mit Oxyden, erhalten. Nach den Versuchen Schumanns[622]) liefert dieses Verfahren auch im Falle der Erdalkalisulfate die Sulfide, und zwar BaS fast rein, SrS und CaS gemengt mit den Oxyden (vgl. auch [622a]).

6. Das wichtigste Darstellungsverfahren der Metallsulfide ist die Fällung der Metallsalzlösung mit Schwefelwasserstoff oder S''-Ion; es wird w. u. (S. 259ff.) näher erörtert werden.

7. Durch Elektrolyse der neutralen Lösung eines Metallsalzes mit dem betreffenden Metall als Anode und mit einem leitenden Sulfid, z. B. Cuprisulfid, als Kathode elektrolysiert, erhält man nach dem Vorschlag von Lorenz[623]) die Metallsulfide, z. B. Ag_2S, CdS, SrS, PbS, FeS, NiS.

Während die Sulfide der nicht metallischen Elemente sehr verschiedene Eigenschaften und nur wenig Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Sauerstoffs haben, sind die Sulfide der Metalle durchweg bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper und lassen sich fast alle leicht im kristallisierten Zustand erhalten. Meist haben sie eine ähnliche oder etwas dunklere Farbe als die entsprechenden Metalloxyde und schmelzen erst bei hoher Temperatur. Die Sulfide von Zink, Cadmium, Blei und Zinn lassen sich ziemlich leicht verflüchtigen, die anderen haben bei den erreichbaren Temperaturen nur geringe Tension.

Wichtig ist, daß die Metallsulfide, namentlich die der Schwermetalle, in einigen Beziehungen metallische Eigenschaften haben. Viele von ihnen zeigen Metallglanz und sind ziemlich gute Leiter für den elektrischen Strom. Die Reflexionsspektra der Sulfide von Zn (Zinkblende), Fe, Pb, ferner Antimonit (Sb_2S_3), Molybdänit (MoS), Eisennickelkies (FeNiS), Kupferglanz (Cu_2S) und Covellin (CuS) im ultraroten Gebiet hat Coblentz[624]) eingehend gemessen und gefunden, daß das Reflexionsvermögen nur wenig geringer ist als das der Metalle (etwa von 30—70 Proz.), daß aber (mit Ausnahme von Zinkblende) keine Banden selektiver Reflexion auftreten. Zinkblende verhält sich ähnlich wie Schwefel selbst, indem er Absorptionsbanden im Ultraroten aufweist. Das Absorptionsvermögen einiger Sulfide, besonders für lange Wärmewellen, hat auch Königsberger[625]), [626]) geprüft, namentlich die Maxwellsche Beziehung zwischen Absorption und elektrischer Leitfähigkeit. Entsprechend dem starken Reflexionsvermögen ist auch die elektrische Leitfähigkeit für viele Sulfide von Schwermetallen bedeutend. Im Gegensatz zu den Metallen hängt das Absorptions- und Reflexionsvermögen sehr stark von der Temperatur ab, und dem entsprechen auch im allgemeinen die verhältnismäßig großen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit der Sulfide ist vielfach ermittelt worden, namentlich von Faraday, Hittorf[627]), Skey[477]), Bernfeld[628]), Bejerinck[629])*), Streintz[630]), Guinchant[631]), Mönch[632]), Königsberger[626]), [633]), [634]). Während die Sulfide von As und Sb, ferner Zinkblende (ZnS), Troilit (FeS), Manganblende (MnS), Markasit (FeS_2), Zinnober (HgS) auch bei erhöhter Temperatur praktisch isolieren, ist die Leitfähigkeit für diejenigen Sulfide, die Metallglanz zeigen, namentlich für Bleiglanz (PbS), Magnetkies (Fe_7S_8), Molybdänglanz (MoS_2), Pyrit (FeS_2), Zinnsulfid, Nickelsulfid, Cuprisulfid usw. schon bei gewöhnlicher Temperatur beträchtlich und beruht, wie zuerst Hittorf nachgewiesen hat, auf metallischer, d. h. Elektronen-Leitung**). Auch an dem gepreßten Pulver von Ag_2S konnte rein metallische Leitung nachgewiesen werden. Im Falle von Cuprosulfid, besonders von künstlich dargestelltem, ist der Widerstand für Wechselstrom ein anderer als für Gleichstrom, und hier scheinen allerdings oft elektrolytische Vorgänge durch schwer vermeidliche Beimengungen von Cuprisulfid, wie auch Bodländer[635]) festgestellt hat, oder von Wasser die Leitung des elektrischen Stromes zu ermöglichen. Bei höheren Temperaturen lassen sich diese beiden letzteren Sulfide wegen ihres verhältnismäßig großen Dissoziationsdrucks nur schwer untersuchen. Dagegen ist für die anderen kristallisierten Metallsulfide die

*) Woselbst eine gute Zusammenstellung der älteren Literatur über die elektrische Leitfähigkeit von Sulfiden.

**) Die gegenteiligen Ansichten Brauns sind wiederholt widerlegt worden.

Abwesenheit von Polarisation und von elektrolytischen Produkten, also reine Elektronenleitung, sichergestellt. Das gilt wenigstens für die in Wasser schwerlöslichen Metallsulfide, bei denen schon die geringe Ionisierungstendenz auf Abwesenheit einer elektrolytischen Leitfähigkeit deutet. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit der Sulfide ist sehr verschieden und im allgemeinen umso größer, je größer der Widerstand ist. Für die sehr gut leitenden Sulfide ist der Temperaturkoeffizient positiv und etwa von derselben Größenordnung wie für Metalle. In allen Fällen scheint ein Minimum des Widerstandes zu existieren. Königsberger[636]) hat aus der Elektronentheorie der metallischen Leitung eine Formel für die Abhängigkeit des Widerstandes der Sulfide von der Temperatur abgeleitet, die gute Übereinstimmung mit der Erfahrung gibt und erlaubt, aus der beobachteten Temperaturabhängigkeit die Dissoziationswärme für die Abspaltung der negativen Elektronen aus der Molekel für eine Reihe von Sulfiden zu berechnen. Auch thermoelektrisch verhalten sich die Sulfide analog den Metallen; nach Weiß und Königsberger[636]) sind die Thermokräfte kristallisierter Sulfide gegen Kupfer von derselben Größenordnung oder größer als die von Metallen.

Die folgende Tabelle (S. 256—259) gibt eine kurze Zusammenstellung der Eigenschaften der wichtigsten Metallsulfide. Viele sind in mehreren polymorphen Modifikationen bekannt. In einigen Fällen, so bei HgS, Sb_2S_3, Ag_2S, Cu_2S, ist es auch gelungen, die Umwandlungspunkte zu beobachten. Nach den Bildungsweisen 1 bis 4 erhält man in der Regel die Sulfide in kristallisiertem Zustand, und man konnte so fast alle natürlichen Sulfidmineralien künstlich darstellen. Durch Fällung aus wässeriger Lösung erhält man die Sulfide meist in amorphem Zustand, wenn die Umwandlungsgeschwindigkeit in die kristallisierten Modifikationen nicht sehr groß ist. Zunächst erhält man nach dieser Methode in den meisten Fällen Adsorptionsverbindungen der Sulfide mit Wasser. Die Bildungswärmen der Sulfide von K, Na, Ca, Sr, Mg und Al hat Sabatier[637]) (s. S. 252) bestimmt, die des Sulfids von Sb Berthelot[638]). Die von Thomsen bestimmten Bildungswärmen der Sulfide von Zn, Cd, Tl, Fe, Mn, Co, Ni beziehen sich auf die gefällten Adsorptionsverbindungen der Sulfide mit Wasser. Manche Sulfide fallen überdies auch aus den Lösungen ihrer Salze in verschiedenen Formen, und es ist noch nicht aufgeklärt, ob hier verschiedene Modifikationen oder nur Verschiedenheiten der Korngröße des Niederschlages und daher der Löslichkeit vorliegen (siehe weiter unten).

Während die Sulfide der Schwermetalle in Wasser schwer löslich sind und im allgemeinen, nach ihren physikalischen Eigenschaften, mehr den Charakter von Legierungen haben, sind die Sulfide der Alkalien und Erdalkalien, von Magnesium und Aluminium in Wasser löslich und zeigen das Verhalten von Salzen einer schwachen Säure. Als solche geben sie wässerige Lösungen, die sehr stark hydrolytisch gespalten sind. Die Lösungen enthalten Hydrosulfide und Hydroxyde, und der H_2S Druck wird für die Lösung von Mg $(SH)_2$ schon bei gelindem Erwärmen, für Aluminiumsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur größer als 1 Atmosphäre (siehe oben S. 216).

Daß die Alkalisulfide in wässeriger Lösung praktisch nahezu vollkommen hydrolysiert sind, hat schon Rose vermutet. Thomsen fand, daß dem Vorgang $NaOH_{aq} + NaHS_{aq} = Na_2S_{aq}$ oder $OH' + HS' = H_2O + S''$ nur eine Wärmetönung von 600 cal entspreche und schloß daraus, daß er von links nach rechts nur in geringem Maße verlaufe, daß also Na_2S in verdünnten Lösungen größtenteils hydrolysiert sei. Daß diese Schlußfolgerung ebenso-

Sulfide von	Formel	natürliches Vorkommen	Kristallform, Farbe	Qualitative Angaben über die Löslichkeit in Wasser
Li	Li_2S		durchs. Würfel	leichtl.
Na	Na_2S; Hydrate mit 5, 5½, 6 und 9 H_2O		weiß	leichtl.
K	K_2S mit 2, 5 u. 12 H_2O			leichtl.
Rb	$Rb_2S.4H_2O$		farblose Kristalle	leichtl.
Mg	MgS		graue Kristalle	unter Zersetz. lösl.
Ca	CaS		weiß, amorph	leicht zersetzlich
Sr	SrS		weiß, regulär	nur unter Zersetzung löslich
Ba	BaS; auch mit 6 H_2O		weiß, regulär	unter Zersetzung löslich
Al	Al_2S_3		weiße, hexagonale Nadeln	unter Zersetzung löslich
	$Al\ S$		schwarz, amorph	
As	$As_2\ S_2$	Realgar	rot, monoklin	
	$As_2\ S_3$	Auripigment	gelb, blättrig, perlmutterf., monoklin	sehr wenig löslich
	$As_2\ S_5$		gelb	
Sb	$Sb_2\ S_3$	Spießglanz	grauschwarz, rhombisch	
	$Sb_2\ S_3$ gefällt		amorph, rot	
	$Sb_2\ S_5$		amorph, dunkelrot	sehr wenig löslich
Bi	Bi_2S_3	Wismutglanz	grau, rhombisch	
	$Bi_2S_{3}aq$ gefällt		schwarz amorph	wenig löslich
Zn	$Zn\ S$	Blende	regulär	
		Wurtzit	hexagonal	
	$Zn\ S\alpha$			
	$Zn\ S\beta$		weiß, amorph	wenig löslich
Cd	$Cd\ S\alpha$	Greenockit	gelb, hexagonal	wenig löslich
	$Cd\ S\beta$		rot, hexagonal	
Pt	Pt_2S		schwarz amorph	wenig löslich
Fe	FeS	Troilit	braun, hexag. amorph	sehr wenig löslich
	Fe_2S_3		unstabil, gelb	
	FeS_2	Pyrit	goldgelb, regulär	
Mn	MnS	Manganglanz	kubisch, schwarz	wenig löslich
	MnS		grün, hexagonal	
	$MnS \cdot xH_2O$	gefällt	lachsrot, amorph	
Co	$CoS \cdot xH_2O$	gefällt	schwarz, amorph	wenig löslich
Ni	NiS	Haarkies	gelb, rhomboedrisch	
	$NiS + xH_2O$	gefällt	schwarz, amorph	wenig löslich
Pb	PbS	Bleiglanz	dunkelgrau, regulär	wenig löslich
	PbS	gefällt	amorph, braunschwarz	

Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren	Löslichkeit in Schwefelalkalilösung	Löslichkeit in Wasser nach Weigel bei 18° Biltz bei 17° 10^{-6} mol/l	Löslichkeitsprodukt bei 18°	Bildungswärme des anhydrischen Sulfids aus rhomb. Schwef. cal
leichtl.				
leichtl.		19,6 · 10^4 (18°) P. u. F.[641d])		88200 Sabatier 89700 R. u. C.[641g])
leichtl.				103500 Sabatier
leichtl.				87100 R. u. C.[641g])
leichtl.	leichtl.			77600 Sabatier
leichtl.	leichtl.			92000 Sabatier
leichtl.	leichtl.			99200 Sabatier
leichtl.	leichtl.			102500 S.
leichtl.	leichtl.			126400 Sabatier
nur durch warme konzentr. HCl	leichtl.	2,1 B 2,10 W.		
nur in konz. Salzsäure zersetzt, reduziert	leichtl.	5,2 B.		rot: 32600, lila: 31900, schwarz: 38200 G. u. C.[641h]) 38200 Berthelot 32600 Berthelot
	nur in Na_2S	3,50 W.	3,2 · 10^{-91} Bernfeld	
i. heiß. Säuren		0,35 W.		
		6,65 W.	5 · 10^{-26} Glixelli 8 · 10^{-26} Schaefer	39570 Thomsen 41300 M.[641i])
löslich	sehr wenig lösl.	71 W.	1,1 · 10^{-24} Glixelli 1,2 · 10^{-23} Br. u. Z.	41000 Berthelot
ein wenig l.	wenig lösl.	9 W. 6,6 B.	7,1 · 10^{-28} Bruner 5,1 · 10^{-29} Bruner	32350 Thomsen 34000 M.[641i])
löslich	sehr wenig lösl.	488 (19,96°) Böttger[641f]) 433 W.	7,0 · 10^{-23} Bruner	19650 Thomsen
leicht löslich	sehr wenig lösl.	70,1 W. 45 · 10^{-6} W.	3,7 · 10^{-19} Bruner bzw. 1,5 · 10^{-19}	21770 Thomsen 18800 M.; 23070 P. u. de C.[641o])
leicht löslich	in Polysulfidlösung unlösl.	1100 B. 54,5 W. 71,6 W.	Bruner 1,4 · 10^{-15} (ber.)	44390 Thomsen 62900 W. u. P.[641k]) 45600 Berthelot
sehr wenig l.	ebenso	41,6 W.	3,0 · 10^{-26} Bruner	19730 Thomsen
wenig löslich	ebenso, aber w. lösl. in Na_2S-Lsg.	39,9 W.	1,4 · 10^{-24} Bruner I 3 · 10^{-21}; II 1 · 10^{-26}; III 2 · 10^{-28} Th. u. G.[641b])	17390 Thomsen
nur i. warm. verd. HNO_3 u. konz. HCl	sehr wenig lösl.	1,21 W. 1,25 (25°) v. H.[641e]) 3,6 W. 5,5 B.	3,4 · 10^{-28} Bruner 5 · 10^{-29} (16—18°) Tr.[641a])	18420 Thomsen 20300 Berthelot 20900 G.[641n])
	sehr wenig lösl.	4,1 B. 3,36 W.	5,9 · 10^{-42} 8,5 · 10^{-45} Br. u. Z.[610])	

Sulfide von	Formel	natürliches Vorkommen	Kristallform, Farbe	Qualitative Angaben über die Löslichkeit in Wasser
Cu	CuS Cu_2S	Covellin Kupferglanz künstlich	rhomboëd. rhombisch regulär, schwarz	sehr wenig löslich
Ag	Ag_2S	Silberglanz Akanthit	regulär, schwarz rhombisch, schwarz amorph, schwarz	sehr wenig löslich
Hg	$HgS\alpha$ $HgS\beta$	 Zinnober	schwarz, amorph, instab. rot, hexagonal	äußerst wenig lösl.
Au	Au_2S AuS Au_2S_3		braunschwarz, instabil schwarz schwarz, amorph	 sehr wenig löslich Zersetzung

wenig stichhaltig ist wie die gegenteiligen Argumente Kolbes[639]), haben Küster und Heberlein[602]) gezeigt. Aber schon daraus, daß die Lösungen der Alkalisulfide stark basisch reagieren und beim Kochen Schwefelwasserstoff abgeben, geht die starke Hydrolyse hervor. In der Tat konnten die letztgenannten Autoren nach der Methode von Koelichen den Hydrolysengrad einer wässerigen 0 1 n. Natriumsulfidlösung zu 86,4 Proz. bestimmen (siehe S. 249); dieser Wert ist jedoch noch zu klein, wie man schon daraus schließen kann, daß nach Paul[599]) die spezifische Leitfähigkeit von NaOH- und NaSH-Lösungen gleicher Konzentration durch Vermischen gar nicht geändert wird. Auch aus den Untersuchungen von Knox über die Komplexbildung mit HgS folgt, daß eine 0,1 n. Lösung von Na_2S zu 98—99 Proz., eine 1 n. Lösung zu 91 Proz. dissoziiert ist. Es läßt sich danach berechnen, daß in einer 1 n. Lösung die Konzentration an S'' 0,09, an HS' und OH' Ion je 0,91, an H_2S etwa $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ beträgt.

Die Löslichkeiten der schwerlöslichen Sulfide hat Weigel[597]) elektrometrisch bestimmt, doch sind seine Ergebnisse und deren Berechnung, trotzdem sie in einigen Fällen mit den von Biltz[640]) ultramikroskopisch gemessenen Löslichkeiten annähernd stimmen, nicht einwandfrei (vgl. dieses Handbuch III/2 S. 685). Die ultramikroskopische Methode ist offenbar nicht genau genug, und Weigels Berechnungen leiden vor allem daran, daß er die gelösten Sulfide vollständig gespalten annimmt. Wenn auch die erste Hydrolyse $2\,MeS + 2\,H_2O \rightarrow Me(OH)_2 + Me(SH)_2$ sicher sehr weitgehend stattfindet, so ist andererseits die Hydrolyse der gelösten Hydrosulfide und sicher die elektrolytische Dissoziation der Metallhydroxyde nur gering.

Ein richtigeres Bild über das Verhalten der Sulfide gegen Wasser geben die von Knox[607]) und von Bruner[610]) und seinen Schülern bestimmten und berechneten Löslichkeitsprodukte, die ebenso wie die Löslichkeiten in die vorstehende Tabelle aufgenommen sind.

Löslichkeit in verdünnten Mineralsäuren	Löslichkeit in Schwefelalkalilösung	Löslichkeit in Wasser nach Weigel bei 18^0 Biltz bei 17^0 10^{-6} mol/l	Löslichkeitsprodukt bei 18^0	Bildungswärme des anhydrischen Sulfids aus rhomb. Schwef. cal
nur in heiß. konz. HCl	in $(NH_4)_2S_x$ sehr wenig lösl.	3,1 W.	Immerwahr $1{,}2.10^{-42}$ Knox 2.10^{-47} Tr.[641a])	11600 v.W.[641l]) 19000 „ „ 3330 Thomsen
		0,55 W.	$1{,}5\cdot10^{-50}$ Bernfeld $1{,}6.10^{-49}$ Br. u. Z. [610])	3000 Berthelot
sehr wenig löslich	w. lösl. in warmen Polysulfidlösung.	0,89 B.	$4{,}78.10^{-53}$ Lucas $3{,}9\cdot10^{-50}$ Knox 4.10^{-53} — 2.10^{-49} Br. u. Z.	
unlöslich	lösl. in konzentrierten Lösungen	0,054 W. —	$1{,}0.10^{-53}$ Knox $7{,}7\cdot10^{-48}$ Immerwahr	10900 Varet 10600 Varet[641m]) 6210 Thomsen
unlöslich	löslich in warmen Polysulfiden		sehr klein	

Die Werte für die Löslichkeitsprodukte von Knox[607]) sind elektrometrisch mit einer Elektrode aus dem betreffenden Metall in Na_2S-Lösung bestimmt; auf analogen Methoden beruhen die aus den Angaben von Bernfeld[628]) und von Immerwahr[641]) berechneten Löslichkeitsprodukte. Lucas[642]) hat für Ag_2S das Löslichkeitsprodukt aus der Konstanten der Komplexbildung in Kaliumcyanid bestimmt. Bruner und Zawadzki[611]) haben dagegen eine unmittelbare analytische Methode benützt (siehe weiter unten), nur für CoS, NiS und MnS haben sie das Löslichkeitsprodukt[610]) indirekt mit Hilfe der Bodländerschen Formel (siehe S. 251) aus der Bildungswärme des Sulfids und dem Potential des Schwefels, das sie zu $\varepsilon = -0{,}536$ Volt angenommen haben, berechnet. Ihre Werte beziehen sich auf eine Temperatur von 25^0.

Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Die großen Löslichkeitsunterschiede zwischen den Metallsulfiden finden eine wichtige Anwendung in der analytischen Chemie zur quantitativen Trennung und Bestimmung verschiedener Metallionen. Wir können schon (nach der obigen Tabelle) die Löslichkeit nach 3 Gruppen von Metallsulfiden unterscheiden:

1. Die Sulfide der Alkali- und Erdalkalimetalle, von Mg und Al, die in Wasser sehr leicht löslich sind oder durch Wasser zersetzt werden.

2. Die Sulfide von Mangan, Eisen, Thallium, Zink, Kobalt und Nickel, deren Löslichkeitsprodukte in der Größenordnung von 10^{-16} bis 10^{-27} liegen.

3. Die Sulfide von Arsen, Antimon, Cadmium, Wismut, Blei, Kupfer, Silber und Quecksilber, deren Löslichkeitsprodukte kleiner sind als 10^{-27}, die also praktisch unlöslich sind.

Liegt eine Lösung von Salzen mehrerer Metalle vor, so kann man demnach durch Fällung der Lösung mit Schwefelwasserstoff oder Sulfidion zu-

nächst die Metalle der zweiten und dritten Gruppe durch die geringere Löslichkeit der Sulfide abtrennen.

Innerhalb der ersten Gruppe werden die Alkali- und Erdalkalimetallionen durch Schwefelwasserstoff oder durch S''-Ion gar nicht gefällt.

Aluminiumsulfid und Chromsulfid werden in wässeriger Lösung sogleich hydrolytisch gespalten, und da die betreffenden Hydroxyde schwer löslich sind, fallen beim Versetzen von Lösungen, die $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ enthalten, mit S'' die Hydroxyde fast vollständig aus[663]).

Für die Metallionen der beiden anderen Gruppen gilt bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Gleichung

$$Me^{\cdot\cdot} + H_2S \rightleftarrows MeS + 2\,H^{\cdot}.$$

Wenn festes Metallsulfid als Bodenkörper vorhanden ist, ist also die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{[Me^{\cdot\cdot}]\,[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2}.$$

Die Fällung wird also im allgemeinen um so vollständiger sein, je größer die Konzentration an Schwefelwasserstoff ist, oder für bei Atmosphärendruck an H_2S gesättigte Lösungen, je geringer die Konzentration an $H^{\cdot}$-Ion, also je weniger sauer die Lösung ist (Ostwald[662]), [664])). Anderseits gilt für die Dissoziation von Schwefelwasserstoff

$$H_2S \rightleftarrows H^{\cdot} + HS' \quad \text{und} \quad K_1 = \frac{[H^{\cdot}]\,[HS']}{[H_2S]} = 9{,}1 \cdot 10^{-8}$$

$$HS' \rightleftarrows H^{\cdot} + S'' \quad \text{und} \quad K_2 = \frac{[H^{\cdot}]\,[S'']}{[HS']} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}$$

demnach

$$\frac{[H_2S]}{[H^{\cdot}]^2} = \frac{[S'']}{K_1 \cdot K_2} = \frac{[S'']}{1{,}09 \cdot 10^{-22}}.$$

Somit wird $K = [Me^{\cdot\cdot}] \cdot [S'']/1{,}09 \cdot 10^{-22}$ oder, wenn man das Löslichkeitsprodukt des Metallsulfids mit L bezeichnet,

$$K = 9{,}2 \cdot 10^{21} \cdot L.$$

(Diese Ableitung gilt für ein- und zweiwertige Metallionen, für dreiwertige wird $K = 7{,}7 \cdot 10^{65}\,L$). Die Gleichgewichtskonstante ist also direkt proportional dem Löslichkeitsprodukte des Sulfids. Demgemäß werden die Metallionen der zweiten Gruppe, deren Löslichkeitsprodukt $L > 10^{-27}$ in sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nur unvollkommen gefällt; das Gleichgewicht liegt hier bei meßbarer Konzentration von $Me^{\cdot\cdot}$, die Sulfide sind in Säuren löslich. Nur CoS und NiS werden zwar aus sauren Lösungen kaum gefällt, die einmal gefällten Sulfide sind aber in Säuren praktisch unlöslich; wahrscheinlich entstehen bei der Fällung in saurer Lösung zunächst falsche Gleichgewichte, die sich nur schwierig und langsam auflösen (siehe weiter unten). Dieses Verhalten dient zur Unterscheidung und Trennung von den anderen Sulfiden derselben Gruppe.

Für die Fällung der Metallionen der zweiten Gruppe verwendet man daher in der analytischen Praxis Ammoniumsulfidlösung. 1 molare $(NH_4)_2S$-Lösung enthält nach der Schätzung von Knox[603]) $3 \cdot 10^{-10}$ Grammionen S'', also etwa 10 mal soviel als die gesättigte H_2S-Lösung, aber nur $5 \cdot 10^{-10}$ Grammionen $H^{\cdot}$, sodaß die Konzentration an gelöst bleibenden

Metallionen außerordentlich zurückgedrängt wird. Der Mechanismus der Fällung ist aber natürlich ganz ähnlich wie bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Die Sulfide der dritten Gruppe, deren Löslichkeitsprodukt kleiner ist als etwa 10^{-28}, werden auch in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff sehr weitgehend ausgefällt. Die hierher gehörigen Sulfide von Arsen und Antimon, ebenso die von Zinn und Gold, unterscheiden sich von den anderen Sulfiden dieser Gruppe dadurch, daß sie in Schwefelammonium oder allgemein in Schwefelalkalien löslich sind, indem sie leicht lösliche Alkalisalze der betreffenden komplexen Sulfosäuren geben.

Im Falle der Sulfide der zweiten Gruppe liegt im allgemeinen in sauren Lösungen, wie schon Ostwald hervorgehoben hat, das Gleichgewicht bei meßbaren Konzentrationen an Metallion, sodaß sich die Beziehung, die das Massenwirkungsgesetz gibt:

$$K = \frac{[Me^{\cdot\cdot}][H_2S]}{[H^{\cdot}]}$$

überprüfen läßt. Die Folgerung aus dieser Gleichung, daß die Konzentration der Metallionen in der Lösung (also die Unvollständigkeit der Fällung des Metallsulfides) umgekehrt proportional ist der Schwefelwasserstoffkonzentration, haben Bruni und Padoa[665]) geprüft und bestätigt. Die Lösungen von $Fe^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ gaben bei Gegenwart von viel $H^{\cdot}$-Ion, also z. B. bei starkem Zusatz von Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff unter gewöhnlichen Bedingungen, also bei einer Konzentration von etwa 0,1 n. H_2S wenig oder gar keine Sulfidfällung. Läßt man die Einwirkung aber im Einschmelzrohr unter Drucken bis zu 14 Atm. vor sich gehen, so werden fast quantitativ die Sulfide gefällt. Padoa und Cambi[666]) haben für verschieden konzentrierte Lösungen von Cadmiumchlorid, Zinksulfat, Zinkchlorid und neutrale und saure Lösungen von Ferrosulfat die Drucke von Schwefelwasserstoff bestimmt, unter denen Fällung eintritt. Die Ergebnisse für Ferrosulfat bei 22° sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$FeSO_4$ Mol/l	H_2SO_4 Mol/l	H_2S Atm.	H_2S Mol/l	K
1	—	etwa 0,3	—	—
1	0,002	„ 0,98	0,098	$10{,}6 \cdot 10^3$
1	0,0025	„ 2,7	0,27	$10{,}7 \cdot 10^3$
1	0,003	„ 4,0	0,40	$9{,}7 \cdot 10^3$
1	0,005	„ 5,5	0,55	$3{,}5 \cdot 10^3$
1	0,01	„ 9,2	0,92	$2{,}3 \cdot 10^3$

In der letzten Spalte sind nach Bruner und Zawidzki[611]) die Gleichgewichtskonstanten K für die Fällung von $Fe^{\cdot\cdot}$ mit Schwefelwasserstoff berechnet, die sich, in Anbetracht der vielen Fehlerquellen, hinreichend konstant erweisen. Die genannten Forscher konnten auch unter gewöhnlichem Druck durch Variation der Konzentration von $Fe^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$ die Gleichgewichtskonstante direkt analytisch von beiden Seiten aus bestimmen und fanden in hinreichender Übereinstimmung mit dem obigen Wert im Mittel $K = 3{,}4 \cdot 10^3$.

Am genauesten konnten sie das Gleichgewicht der Schwefelwasserstofffällung im Falle von Thalliumsulfid

$$2\,Tl^{\cdot} + H_2S \rightleftarrows Tl_2S + 2\,H^{\cdot}$$

bestimmen, und zwar erhielten sie, indem sie die Konzentrationen aller Komponenten variierten, vorzüglich übereinstimmende Werte für die Gleichgewichtskonstante K. Dies zeigt, daß die obigen Gleichungen, wie es schon Ostwald[664]) vorausgesehen hat, die Verhältnisse bei der Schwefelwasserstofffällung richtig wiedergeben, und daß die Hydrolyse der Sulfide oder die Bildung von Hydrosulfiden bei der Fällung, die man etwa vermuten könnte[667]), wenigstens in sauren und neutralen Lösungen nicht wesentlich in Betracht kommen (vgl. [668])).

Verwickelter sind die Verhältnisse bei der Fällung derjenigen Sulfide, die verschieden lösliche Modifikationen geben, besonders für Zink- und Cadmiumsulfid und Kobalt- und Nickelsulfid. Bei diesen Fällungen haben wir es nicht mehr mit reversiblen Vorgängen zu tun, es kommt vielmehr zu falschen Gleichgewichten, die sich nur mit außerordentlich geringer Reaktionsgeschwindigkeit weiter verändern.

Besonders eingehend haben Bruner[669]) und Glixelli[670]) die Fällung von Zinksulfid untersucht. In saurer Lösung fällt eine andere Modifikation (α-ZnS) als in alkalischer Lösung (β-ZnS); beide sind wahrscheinlich Adsorptionsverbindungen von ZnS mit Wasser und haben verschiedene Löslichkeiten (β-ZnS ist etwa 5mal so stark löslich als α-ZnS), doch sind diese Unterschiede vielleicht nur durch verschiedene Korngröße der Niederschläge bedingt. β-ZnS verwandelt sich langsam in α-ZnS, gealtertes Zinksulfid ist also schwerer löslich als frisch gefälltes. Die Fällungsgeschwindigkeit sinkt stark mit der Zunahme der Säurekonzentration; aber in sauren Lösungen zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, daß eine gewisse Induktionszeit verstreicht (die umso größer ist, je größer die $H^{\cdot}$-Konzentration ist), bevor überhaupt ein Niederschlag auftritt, so daß z. B. Lösungen von $^1/_2$ Mol $ZnSO_4$ + $^1/_2$ Mol H_2SO_4 praktisch gar nicht gefällt werden, trotzdem andererseits ZnS sich in Lösungen dieser $H^{\cdot}$-Konzentration (entsprechend dem angeführten Wert von K) nur bis zu einer sehr geringen Zn-Konzentration lösen kann. Offenbar liegt hier ein falsches Gleichgewicht vor. Zinksulfid selbst, aber auch andere Sulfide, wie CdS, CuS, ja auch Kieselsäuregel oder die Gefäßwände wirken stark katalytisch und zerstören rasch diese falschen Gleichgewichte.

Für Nickelsulfid und Kobaltsulfid waren ähnliche Erscheinungen schon lange bekannt und sind besonders von Villiers[671]) und Baubigny[672]) beschrieben worden. Hier ist die Induktionszeit selbst für schwach saure Lösungen viel größer, so daß man sogar $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Co^{\cdot\cdot}$ von $Zn^{\cdot\cdot}$ durch H_2S in saurer Lösung analytisch trennen kann, trotzdem ihre K-Werte wenig verschieden sind, da selbst nach monatelangem Stehen die falschen Gleichgewichte bestehen bleiben, und kein NiS oder CoS gefällt wird. Daß Nickel- und Kobaltion, trotzdem die Löslichkeitsprodukte der Sulfide von derselben Größenordnung sind wie die von Zinksulfid, von Zinkion durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung getrennt werden können, beruht also nur auf dem großen Unterschied der Induktionszeiten.

Ähnliche falsche Gleichgewichte hat bei der Fällung von Zinnsulfiden Jörgensen[673]) gefunden, indem die Umwandlung von Sulfozinnsäureionen in SnS_2 äußerst langsam erfolgt.

Ob es sich in den oben behandelten Fällen der „falschen Gleichgewichte" vielleicht doch um primäre Bildung leicht löslicher, sehr instabller Modifikationen der Sulfide (wie sie für CoS und NiS Herz[671]) wahrscheinlich gemacht hat) oder von komplexen Sulfid-Schwefelwasserstoffverbindungen

handelt, ähnlich wie sie Baubigny[672]) und Lindner und Picton[675]) und ein wenig unklar Clermont und Frommel[676]),[677]) vermutet haben, scheint noch nicht völlig klargestellt zu sein. Zeitphänomene dürften auch bei dem merkwürdigen Verhalten von Platinosulfid[678]) und von Cadmiumsulfid[679]) gegenüber Alkalisulfidlösungen vorliegen.

Schwefelwasserstoffwasser ist durch seinen Gehalt an S'' und SH' ein starkes Reduktionsmittel. Bei der Behandlung von mehrwertigen Metallionen verknüpft sich daher häufig die Sulfidfällung mit der reduzierenden Wirkung des Schwefelwasserstoffs, so z. B. bei der Fällung von Ferriion mit H_2S. Besonders verwickelt sind die Verhältnisse im Falle von Arsensäurelösungen, und auch durch die Arbeiten von Brauner[680]) und von Travers und Usher[681]) sind diese Vorgänge noch nicht völlig aufgeklärt.

Andere Verwicklungen, die bei der Fällung von Metallsulfiden mit Schwefelwasserstoff zu beachten sind, entstehen dadurch, daß sehr viele Metallsulfide starke Neigung zur Bildung von kolloidalen Lösungen haben. Man wird aus diesem Grunde die Fällung möglichst in elektrolytreichen Lösungen vornehmen, meist in saurer Lösung. Wenn die Fällung infolge zu großer $H^{\cdot}$-Konzentration unvollkommen bleibt, so kann man sie in vielen Fällen im Filtrat durch Verdünnen der wässerigen Lösung (die man aber an H_2S gesättigt erhalten muß) vervollständigen. Dabei bleibt nämlich $[H_2S]$ konstant, $[H^{\cdot}]$ wird verringert, das Gleichgewicht also zugunsten des Sulfids verschoben. Durch diesen Vorgang erklärt sich z. B. die Tatsache, daß Bleisulfid sich in warmer konzentrierter Salzsäure löst, beim Verdünnen aber wieder ausgeschieden wird, die Berthelot[682]),[466]) auf Grund seines unrichtigen thermochemischen Prinzips nur ungenügend aufklären konnte. Ebenso löst sich Sb_2S_3 in mäßig konzentrierter Salzsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder aus.

Die folgende Tabelle gibt eine kurze Zusammenstellung (zum größten Teile nach Bruner[611])) der Gleichgewichtskonstanten K für die Fällung der

Sulfide	L	K	Konzentration an Metallionen für $[H^{\cdot}] = 1$ und $[H_2S] = 0{,}1$	Q'
MnS	$7 \cdot 10^{-16}$	$6 \cdot 10^{6}$	$5 \cdot 10^{-3}$	— 12260 cal
FeS	$4 \cdot 10^{-19}$	$3 \cdot 10^{3}$	—	— 6780
Tl_2S	$7 \cdot 10^{-23}$	$6 \cdot 10^{-1}$	—	+ 1200
α-ZnS	$5 \cdot 10^{-26}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
β-ZnS	$1 . 10^{-24}$	$1 . 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	— 1860
NiS	$7 \cdot 10^{-25}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$(7 \cdot 10^{-2})$	— 4960
CoS	$2 \cdot 10^{-26}$	$2 . 10^{-4}$	$(2 \cdot 10^{-3})$	— 3740
α-CdS (aus $CdCl_2$)	$7 \cdot 10^{-28}$	$7 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-5}$	—
β-CdS (aus $CdSO_4$)	$5 \cdot 10^{-29}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	+ 7120
PbS	$3 \cdot 10^{-28}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	+ 11420
CuS	$1 \cdot 10^{-42}$	$1 \cdot 10^{-20}$	$1 \cdot 10^{-19}$	+ 16410
Ag_2S	$4 . 10^{-50}$	$4 \cdot 10^{-28}$	$6 \cdot 10^{-14}$	+ 47620
HgS	$1 \cdot 10^{-53}$	$9 \cdot 10^{-32}$	$9 \cdot 10^{-31}$	+ 38870

analytisch wichtigsten Sulfide mit H_2S, sowie der Konzentrationen von Metallion, die in einer mit H_2S gesättigten für $H^{\cdot}$-Ion 1 n-Lösung existenzfähig sind, wobei von den falschen Gleichgewichten abgesehen ist. Außerdem sind noch die Werte für die Fällungswärme Q' der Sulfide aus den wässerigen Lösungen

der Nitrate durch H_2S-Wasser bei Zimmertemperatur nach Thomsen[683]) in der letzten Spalte angegeben*); für Thalliumsulfid wurde Q, bezogen auf Tl_2SO_4, von Bruner und Zawidzki thermodynamisch mittels der Reaktionsisochore aus ihren Messungen von K bei 0°, 25° und 40° abgeleitet, und wir haben diesen Wert dem kalorimetrisch ermittelten vorgezogen.

In diesem ganzen Bereich gelten die oben entwickelten Gleichgewichtsbedingungen von MnS, dessen Löslichkeit schon durch die geringe Wasserstoffionenkonzentration der Manganacetatlösung sehr bedeutend wird, bis zum Mercurosulfid, dessen Löslichkeitsprodukt so gering ist, daß es sogar aus Lösungen der nur äußerst wenig dissoziierten komplexen Quecksilbercyanide praktisch vollkommen gefällt wird.

Bemerkenswert ist, daß die Reihenfolge der Löslichkeitsprodukte und damit der K-Werte für diese Sulfide — mit Ausnahme der Stellung von CdS und ZnS — dieselbe ist, wie in der Spannungsreihe der Metalle.

Wirkt Schwefelwasserstoff oder Sulfidion auf eine Lösung ein, die Salze von verschiedenen Metallionen enthält, so wird die Verteilung des S''-Ions zwischen ihnen außer von den K-Werten der betreffenden Metallionen noch von den Konzentrationen, der Temperatur und dem Dissoziationsgrad abhängig. In älteren Versuchen von Reinisch[684]) und Chesneau[685]) über solche Verteilung und von Schnürmann[412]) über die Fällbarkeit von Metallsalzlösungen durch Sulfide edlerer Metalle sind diese Umstände nicht oder ungenügend berücksichtigt.

Chemisches Verhalten der Sulfide. Beim Erhitzen auf höhere Temperatur dissoziieren viele Sulfide unter Abgabe von Schwefel. Wenn ein Metall verschiedenwertige Ionen bildet, so entsteht dabei zunächst das Sulfid der niedrigeren Oxydationsstufe. So geben Pyrit, Ferrisulfid, Stannisulfid beim Erhitzen Ferrosulfid bzw. Stannosulfid; erst bei weiterem Erhitzen erfolgt Dissoziation zu Metall und Schwefel. Au_2S_3 dissoziiert schon bei etwa 200° angeblich fast vollständig. Thalliumsulfid, Bleisulfid, besonders aber SnS dissoziieren leicht bei nicht allzu hohen Temperaturen (Mourlot[643])). Die Sulfide von Arsen, Antimon und Wismut dissoziieren schon unterhalb 1000° merklich, Cadmiumsulfid schon unterhalb 600°, Silbersulfid und Cuprosulfid bei etwa 1000°. Andere Sulfide, wie die von Zink, Aluminium und Chrom, sollen nach Mourlot selbst bei den Temperaturen, die er im elektrischen Ofen erreichen konnte, nicht dissoziieren. Die Angaben verschiedener Autoren widersprechen sich aber vielfach, und genaue Bestimmungen der Dissoziationstemperaturen der Sulfide, d. h. derjenigen Temperaturen, bei denen die Dissoziationstension des Schwefels gleich einer Atmosphäre wird, sind selten. Die Versuche Schuberts[644]) über Pyrit und Cuprisulfid sind wertlos, weil der Partialdruck des Schwefels nicht definiert war.

Brauchbar sind dagegen die Messungen von Allen und Lombard[40c]), welche die Dissoziationsdrucke des Covellits (CuS) in einem Quarzrohr maßen, das an dem einen Ende CuS, an dem anderen Ende Schwefel enthielt. Diese beiden Substanzen wurden durch je einen elektrischen Ofen auf verschiedene

*) Diese Werte sind wegen der Unsicherheit über die Modifikation des Sulfids, das bei der Fällung erhalten wurde, nicht eben sicher.

Temperaturen erhitzt, und zwar derart, daß die entstehenden Schwefeldrucke gleich waren. Folgende Dissoziationsdrucke wurden gemessen:

T	400	410	443,7	450	460	468	475	482	485	490°
p_{mm}	1,5	2,7	11,2	31,0	55,0	93	170	320	393	510

Schwieriger zu messen waren dagegen die Dissoziationsdrucke des Pyrits (FeS_2), die erst bei höheren Temperaturen nennbare Beträge annehmen:

T	575	595	610	625	635	645	655	665	672	680
p_{mm}	0,75	3,5	13,5	36,3	61,0	106,5	168	251	343	518

Diese Ergebnisse stimmen nur z. T. mit denen von Preuner und Brockmöller[40a]) überein. (Vgl. auch die Berechnungen von Parravano und de Cesaris[40b]) für die Zersetzungsspannungen von FeS und MnS, sowie die Untersuchung von Kamura[644a]), der die Zersetzungsdrucke gemessen hat, unter denen Schwefel bei verschiedenen Temperaturen von FeS_2 abgegeben wird. Auf bekannte Weise wurde hieraus die Dissoziationswärme der Reaktion $FeS_2 \rightleftarrows FeS + S$ zu 18600 cal/Mol berechnet).

Auf einem indirekten Wege ermittelten Jellinek und Zakowski in einer ausgedehnten Untersuchung[644b]) die Schwefel-Tensionen folgender Sulfide: Ag_2S, Cu_2S, SnS, PbS Sb_2S_3, Bi_2S_3, MnS und FeS, indem sie das Gleichgewicht zwischen Schwefelwasserstoff und Wasserstoff bei höheren Temperaturen für jedes Sulfid bestimmten und aus den gefundenen Werten durch Kombination mit den von Preuner und Schupp[302]), sowie von Randall und Bichowsky[577a]) ermittelten Konstanten für die Schwefelwasserstoff-Dissoziation, die Schwefel-Tension für eine Reihe von Temperaturen berechneten. Das Gleichgewicht zwischen H_2S und H_2 wurde auf dynamischem Wege bestimmt durch Messung des Verhältnisses der Volume von H_2S und H_2 bei verschiedenen Durchleitungsgeschwindigkeiten von H_2S über das zu untersuchende Sulfid und Extrapolation der gefundenen Werte auf die Geschwindigkeit 0. Außer ihren eigenen Messungen benutzten sie noch die Ergebnisse der Untersuchungen von Pélabon[647]) für HgS, As_2S_2, Sb_2S_3 und Bi_2S_3 und erhielten die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte für die Logarithmen der Schwefeltensionen in Atmosphären bei den nebenstehenden Temperaturen: (s. umstehende Tabelle).

Rechnet man mit den Bildungswärmen bei gewöhnlicher Temperatur unter Vernachlässigung der spezifischen Wärmen, und nimmt an, daß Sulfid und Metall als Bodenkörper vorhanden sind, so würde Nernsts Wärmetheorem für die Dissoziationstemperaturen Werte geben, die sicher zu niedrig sind. Man kann vermuten, daß vielleicht die angenommenen Bildungswärmen der Sulfide stark von der Temperatur abhängig sind. Aber auch die zweite Voraussetzung für die Anwendung der Näherungsformel, daß zwei Bodenkörper und nur eine gasförmige Phase vorhanden sind, trifft in vielen Fällen wegen der Flüchtigkeit des Metalls oder wegen der ziemlich häufigen Mischbarkeit von Metall und Sulfid nicht zu. Immerhin können wir annähernd aus den Bildungswärmen schließen, daß die Dissoziationstempera-

turen der Sulfide von Silber, Quecksilber, Kupfer, Thallium, Nickel, Blei, Kobalt verhältnismäßig niedrig, die der Sulfide von Zink, Eisen, Cadmium, Mangan, Antimon, Magnesium, Aluminium, der Alkali- und Erdalkalimetalle sehr hoch liegen müssen, was mit wenigen Ausnahmen wenigstens qualitativ mit den erwähnten Beobachtungen stimmt. Je nachdem der Dissoziationsdruck der Sulfide geringer oder höher ist, wird auch die Einwirkung von Wasserstoff, Kohlenstoff, Wasserdampf auf die glühenden Sulfide verschieden verlaufen.

Temp. °C	Ag_2S*)	Cu_2S	ZnS	HgS(P)	SnS	PbS	As_2S_3(P)	Sb_2S_3	Bi_2S_3	MnS	FeS	Co_xS	Ni_xS
360	—	—	—	—6,42	—	—	—	—	—	—	—	—	—
440	—	—	—	—5,36	—	—	—5,24	—6,93(P)	—6,27(P)	—	—	—	—
515	—	—	—	—	—10,76	—10,73	—	—5,88	—5,10	—	—	—	—
540	—	—	—	—3,58	—	—	—	—	—	—	—	—	—
545	—6,73	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
565	—	—	—	—	—	—	—	—5,58	—	—	—	—	—
610	—	—	—	—	—	—	—2,86	—4,92(P)	—	—	—	—	—
630	—6,06	—	—	—	—9,2	—8,98	—	—	—	—	—	—9,35	—9,66
730	—5,3	—	≥ 10,8	—	—	—	—	—	—	—	—9,15	—8,08	—
835	—4,6	—7,84	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
910	—4,06	—7,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—7,09	—	—
1010	—3,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1100	—2,82	—	—	—	—	—	—	—	—	—9,23	—4,51	—	—

(Die mit P bezeichneten Zahlen sind aus Pélabons Daten berechnet)

Durch Einwirkung von Wasserstoff bei höherer Temperatur geben viele Sulfide, namentlich die leichter dissoziierbaren Schwefelwasserstoff, und zwar bis zu einem Gleichgewicht $M_2S + H_2 \rightleftarrows 2M + H_2S$, da anderseits Schwefelwasserstoff auf die meisten Metalle sulfurierend wirkt (s. S. 238). Für die Sulfide von Silber, Quecksilber, Arsen, Wismut und Antimon sind diese Gleichgewichte gut meßbar und von Pélabon[615]),[646]),[617]),[648]) sowie für die Sulfide Ag_2S, Cu_2S, SnS, PbS, Bi_2S_3, MnS und FeS von Jellinek und Zakowski[644b]) eingehend untersucht worden. Für Silbersulfid verläuft die Reaktion von links nach rechts unter Wärmeentwicklung**), die H_2S-Bildung nimmt also mit steigender Temperatur zunächst bis 800° ab, um bei weiterer Temperatursteigerung wieder zuzunehmen, für die weniger edlen Metalle unter Wärmeabsorption. Die Gleichgewichte stellen sich erst bei Temperaturen von über 300° mit genügender Geschwindigkeit ein, andererseits ist aber nach der Phasenregel nur dann ein von den Mengenverhältnissen von Metall und Sulfid unabhängiges Gleichgewicht vorhanden, wenn Sulfid und Metall noch fest sind, oder wenn sie zwei flüssige Phasen bilden, also beschränkt mischbar sind. So werden bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Quecksilbersulfid nur dann vom Druck unabhängige Gleichgewichtswerte erreicht, wenn überschüssiges Quecksilber vorhanden ist oder vom Beginn an zugesetzt wird. Ebenso wird bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Antimontrisulfid, wenn die Versuchs-

*) vgl. auch [644c]).
**) Vielleicht auch für As_2S_3 (?) [649]).

temperatur über dem Schmelzpunkt von Sb_2S_3 (550°) liegt, nur dann eine von dem Druck oder dem Volumen des Rohres unabhängige Grenzkonzentration von Schwefelwasserstoff erreicht, wenn ein Überschuß an Antimon vorhanden ist, also eine gesättigte Lösung von Sb in geschmolzenem Sb_2S_3 neben festem Antimon oder neben der gesättigten Lösung von Sb_2S_3 in Sb. In diesen Fällen ist das Gleichgewicht durch die Verhältnisse der Volume Schwefelwasserstoff zu den Volumen Wasserstoff gegeben:

Volumenverhältnis V_{H_2S}/V_{H_2} bei T °C

	360°	440°	520°	540°	555°	610°	615°	625°	710°
Ag_2S*)	0,266	0,248	0,229	—	—	—	0,205	—	0,192
HgS	3,52	5,78	—	11,66	—	—	—	—	—
Sb_2S_3	—	0,754	—	0,945	1,07	1,27	—	1,32	—

Verwickelter liegen die Verhältnisse für die Einwirkung von Wasserstoff auf Arsensulfid und Wismutsulfid; hier ist die Schwefelwasserstoffkonzentration im Gleichgewicht im allgemeinen abhängig von dem Mengenverhältnis Metallsulfid: Wasserstoff, bzw. vom Druck. Besonders lehrreich ist der Fall von BiS, da oberhalb des Schmelzpunktes von Wismutsulfür Metall und Sulfür ineinander unbeschränkt löslich sind. Unterhalb des Schmelzpunktes von BiS, aber oberhalb des Schmelzpunktes von Wismutmetall (255°) ist das Gleichgewicht nur dann bloß von der Temperatur abhängig, wenn ein Überschuß von BiS vorhanden ist, also neben festem BiS als zweite Phase eine gesättigte Lösung von BiS in geschmolzenem Wismut**). Im Falle von As_2S_3 werden die Verhältnisse noch komplizierter durch die mögliche Bildung von AsH_3 bei der Einwirkung von Wasserstoff (vgl. z. B. [422]),[487])), was Pélabon[649]) übersehen zu haben scheint.

In der bereits erwähnten jüngst erschienenen Abhandlung von Jellinek und Zakowski wurden die Messungen auf höhere Temperaturen ausgedehnt und folgende Volumenverhältnisse V_{H_2S}/V_{H_2} gefunden:

Temp. °C	Ag_2S	Cu_2S	SnS	PbS	Sb_2S_3	Bi_2S_3	MnS	FeS	CoS	NiS
515	—	—	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	1,10	2,70	—	—	—	$8{,}06 \cdot 10^{-2}$
545	0,300	—	—	—	565° 0,900	—	—	—	—	—
610	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$4{,}3 \cdot 10^{-3}$
630	0,270	—	$7{,}3 \cdot 10^{-3}$	$9{,}8 \cdot 10^{-3}$	—	1,04	—	—	$6{,}1 \cdot 10^{-3}$	—
730	0,270	—	—	—	—	—	—	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	—
835	0,255	—	—	—	—	—	—	—	—	—
910	0,230	$3{,}3 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	$7{,}0 \cdot 10^{-3}$	—	—
1010	0,245	$3{,}5 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—	—	—	—	—
1100	0,290	—	—	—	—	—	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	—	—

*) Dies Gleichgewicht ist auch von Keyes und Felsing[644c]) untersucht worden.
**) Vgl. auch dieses Handbuch III/3 S. 650.

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom und Jod wirken auf Sulfide schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen zum Teil sehr heftig ein unter Bildung der Halogenide und Schwefelhalogenverbindungen. MnS und Cr_2S_3 werden erst bei höherer Temperatur angegriffen[643]).

Halogenwasserstoffe reagieren mit einigen Sulfiden kräftig. Über die Zersetzung von Schwefelmetallen mit Jodwasserstoff vgl. Hautefeuille[431]).

Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur auf die Metallsulfide ohne Einfluß, wenn diese wasserfrei sind. Dagegen vermögen sich nach Clermont und Guiot[650]) die frischgefällten Absorptionsverbindungen mancher Sulfide (wie CoS, CuS, ZnS, MnS) mit Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unter starker Wärmeentwicklung zu oxydieren, was durch Oxydation auf dem Filter leicht zu Störungen bei der analytischen Abscheidung der betreffenden Metallsulfide führt. Beim Erhitzen an der Luft oxydieren sich die meisten Metallsulfide schon bei Rotglut, und zwar zu Sulfaten, wenn diese nicht zu niedrige Dissoziationstemperaturen haben („sulfatisierendes Rösten" von Sulfiderzen), in anderem Falle zu Oxyden (oxydierendes Rösten in der Metallurgie). Die Sulfide der edleren Metalle geben beim Erhitzen an der Luft wahrscheinlich primär auch Sulfat oder Oxyd, das sich aber mit dem überschüssigen Sulfid nach dem Schema

$$M_2S + 2\,M_2O \rightarrow 6\,M + SO_2$$

unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Metall umsetzt. Diese Art der Herstellung von Metallen (Blei, Kupfer, Silber) aus ihren Sulfiderzen wird als „Röstreaktion" in der Metallurgie oft verwendet. Die dabei in Betracht kommenden Gleichgewichte sind in dem speziellen Fall des Bleis in diesem Handbuch Band III, Abteilung 2, S. 682 eingehend behandelt (vgl. auch Schenck l. c.).

Über die Einwirkung von Ozon auf Sulfide vgl. die Arbeit von Mailfert[651]).

Mit Kohlenstoff bei hoher Temperatur geglüht, geben die Sulfide von Antimon, Blei, Silber, Kupfer und Wismut die betreffenden Metalle, die Alkali- und Erdalkalisulfide, ferner Nickel-, Eisen-, Kobalt- und Chromsulfid Carbide, während die Sulfide von Mangan und Aluminium nach Mourlot[621]) selbst bei den höchsten im elektrischen Ofen erreichbaren Temperaturen von Kohlenstoff nicht angegriffen wurden.

Das Verhalten von Sulfiden bei Temperaturen von etwa 350^0 gegen Wasserdampf hat Regnault[652]) untersucht. Die Sulfide der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle werden durch den Sauerstoff von H_2O zu Sulfaten oxydiert. Das erklärt sich durch die sehr hohen Dissoziationstemperaturen dieser Sulfate. Die Sulfide der meisten anderen Metalle geben Oxyde unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Wasserstoff. So verhalten sich die Sulfide der Metalle der Eisengruppe, ferner von Mo, W, As, Sb, Sn, Zn, Cd. Dagegen werden die Sulfide von Bi, Pb, Mg, Cu, Ag erst „bei Weißglut" durch Wasserdampf zersetzt, und zwar werden sie zu Metall reduziert. Wahrscheinlich bildet sich hier primär Oxyd, das sich aber mit dem Überschuß des Sulfids unter Bildung von Schwefeldioxyd zu Metall umsetzt. Die schwierig dissoziierbaren Sulfide von Aluminium, Zirkonium und Beryllium sollen nach Regnault auch bei hoher Temperatur durch Wasserdampf überhaupt nicht angegriffen werden. Die Arbeiten von Burghardt[653]) und von Gautier[430]),[654]) bestätigen nur die Ergebnisse dieser gründlichen Untersuchung Regnaults,

während nach Schumann[622]) Aluminiumsulfid bei hoher Temperatur durch überhitzten Wasserdampf sehr wohl unter Bildung von Oxyd und Sulfat zersetzt werden soll.

Beim Schmelzen der Sulfide der Schwermetalle miteinander, das bei der Verhüttung von Kupfer, Nickel und Blei im großen vorgenommen wird, entstehen die sogenannten „Steine", Legierungen der betreffenden Metallsulfide mit Ferrosulfid und auch wohl Verbindungen untereinander. Die bezüglichen Verhältnisse finden sich vorzüglich zusammengefaßt in R. Schencks „Physikalische Chemie der Metalle"*). Wir beschränken uns hier darauf, eine tabellarische Übersicht über die Arbeiten der Sulfidschmelzen zu geben.

System	Entstehende Verbindungen	Autor
$Na_2S - Cu_2S$	$NaCuS$	Bodländer und Idaszewski[635])
$PbS - FeS$ $PbS - Ag_2S$ $PbS - Cu_2S$	—	Friedrich[655])
$PbS - ZnS$ $ZnS - FeS$ $ZnS - Cu_2S$	—	Friedrich[404])
$Cu_2S - Ag_2S$	—	Friedrich[655])
$Cu_2S - FeS$	$(Cu_2S_3)FeS - Cu_2S \cdot FeS - (Cu_2S)_2(FeS)_5$	Röntgen[656])
$FeS - Ni_3S_2$	$(FeS)_2Ni_3S_2 - (FeS)_2Ni_2S - (FeS)_4Ni_2S$	Bornemann[411])
$Sb_2S_3 - Ag_2S$	$Sb_2S_3Ag_2S$ (Miargyrit) — $Sb_2S_3 \cdot 3\,Ag_2S$ (Pyrargyrit)	Pélabon[657]) Jaeger[399])
$Sb_2S_3 - Cu_2S$	—	Pélabon[658])
$Sb_2S_3 - HgS$	—	Pélabon[658])
$Sb_2S_3 - BiS$	$3\,BiS \cdot Sb_2S_3$?, $BiS \cdot 4\,Sb_2S_3$?	Pélabon[659])
$BiS - Ag_2S$	$Ag_2S \cdot 4\,BiS$	
$Ag_2S - FeS$	Keim	Schoen[660])
$PbS - SiS_2$	$3\,PbS \cdot SiS_2$, $2\,PbS \cdot SiS_2$ $3\,PbS \cdot 2\,SiS_2$	Cambi[661])
$Ag_2S - SiS_2$	$4\,Ag_2S \cdot SiS_2$	Cambi[661])
$Sb_2S_3 - PbS$	Plagionit $5\,PbS. \cdot 4\,Sb_2S_3$ und Jamesonit $2\,PbS \cdot Sb_2S_3$	Jaeger u. Klooster[399])

Analytische Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Sulfidion. Qualitativ kann man die Gegenwart von H_2S in einem Gasgemenge leicht durch den charakteristischen Geruch erkennen. Oder man bedient sich eines mit Bleiacetatlösung befeuchteten Papierstreifens, der durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von PbS rasch schwarz gefärbt wird. Man kann so noch Mengen von nur 0,0002 Proz. H_2S in Luft nachweisen.

Quantitativ bestimmt man in Gasgemengen den Schwefelwasserstoff meist nach Bunsen durch Absorption mit feuchtem Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd oder durch Kalilauge, besser durch Kupfersulfatlösung oder Chromsäurelösung[687]) und Messung des Gasrestes. Man kann unter Umständen auch die Kontraktion von 5 zu 4 Raumteilen, die bei der Explosion mit Sauerstoff stattfindet, zur gasanalytischen Bestimmung benutzen. Doch ist dabei[686]) zu beachten, daß kein Stickstoff zugegen sein darf, weil entstehende

*) Verlegt bei Wilh. Knapp in Halle 1909

Stickoxyde Bildung von SO_3 aus SO_2 veranlassen würden[687]). Man bedient sich auch eines der gewichtsanalytischen oder maßanalytischen Verfahren (s. weiter unten).

Geringe Mengen von Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung, z. B. in Schwefelwässern, erkennt man entweder an der Schwarzfärbung bei Zusatz einer alkalischen Bleiacetatlösung wegen Bildung von PbS oder an der Gelbfärbung von Cadmiumacetat oder besser[688]) von Sublimatlösung wegen Bildung von CdS und HgS. Oder man benützt die Caro-Fischersche Reaktion[689]), die auf der Bildung von Methylenblau bei Zusatz von p-Amidodimethylanilin und salzsaurer Ferrichloridlösung zu dem Schwefelwasserstoff beruht. Diese Reaktion ist äußerst empfindlich und weist noch 0,000002 Proz. H_2S in wässeriger Lösung nach. Eine Farbenreaktion[690]), die auf der Bildung von Rhodanmolybdän beruht, scheint gegenüber den anderen keine Vorteile zu haben.

S''-Ion läßt sich auch durch die alte sogenannte Heparreaktion nachweisen, die auf der Schwärzung von metallischem Silber durch Bildung von Ag_2S beruht, oder durch die violette Färbung mit einer alkalischen Lösung von Nitroprussidnatrium, die wahrscheinlich infolge Bildung eines komplexen Anions eintritt. Diese letzte Reaktion gehört, wie Reichard[691]), festgestellt hat, zu den empfindlichsten der analytischen Chemie. Eine Menge Alkalisulfid in wässeriger Lösung, die $24 \cdot 10^{-8}$ g H_2S entspricht, läßt sich so unter günstigen Verhältnissen noch erkennen. Alle diese Farbenreaktionen lassen sich natürlich mehr oder weniger gut auch zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung von Schwefelwasserstoff verwenden (vgl. auch [692]),[693])).

Die gewichtsanalytischen Methoden zur quantitativen Bestimmung von H_2S und Sulfidion beruhen entweder auf der Fällung von Metallsalzen als Sulfiden und deren Wägung, z. B. als Cu_2S oder Ag_2S oder CdS[694]), oder auf der Oxydation durch Bromwasser, Kaliumpermanganat oder ammoniakalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd[593]) zu SO_4'' und Wägung als Bariumsulfat. Auch schwer lösliche Sulfide führt man zweckmäßig durch Oxydation mit Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Chlor, Brom oder Königswasser in Sulfate über, wenn man nicht vorzieht, durch H·-Ion daraus H_2S zu entwickeln (s. oben S. 216) und diesen durch Absorption zu bestimmen.

Von maßanalytischen Verfahren zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff ist nur das von Dupasquier[694a]) angegebene wichtig, das auf der Reduktion von Jod durch Schwefelwasserstoff in verdünnten Lösungen nach dem Schema:

$$H_2S + 2\,J \rightarrow 2\,HJ + S$$

beruht. Die Reaktion geht nach Bunsen nur in Lösungen, die nicht mehr als 0,04 Proz. H_2S oder die entsprechende Menge S'' enthalten, praktisch vollständig von links nach rechts vor sich. Doch treten auch in so verdünnten Lösungen vielfach Störungen auf. Brunck[695]) hat in einer eingehenden Untersuchung nachgewiesen, daß die Oxydation der wässerigen Lösung von H_2S durch den Sauerstoff der Luft, die unter gewöhnlichen Verhältnissen nur sehr langsam erfolgt, durch Gegenwart von Jodion sehr stark katalytisch beschleunigt wird. Man kann die so entstehenden Fehler aber vermeiden, wenn man nach dem Vorgang von Fresenius die H_2S-Lösung erst mit einem Überschuß von titrierter Jodlösung versetzt und den Überschuß von Jod dann zurücktitriert. Eine andere Fehlerquelle dieses Verfahrens, nämlich die,

daß in sauren oder neutralen Lösungen das Jod leicht von dem ausgeschiedenen Schwefel umhüllt wird, vermeidet man, wenn man nach dem Vorschlag Winklers die Lösung durch Natriumhydrocarbonat alkalisch macht, wobei allerdings (Pollitzer[453]) nur sehr wenig $NaHCO_3$ verwendet werden darf, weil dieses sonst mit dem Schwefel unliebsame Nebenreaktionen gibt.

Anwendung von Schwefelwasserstoff. Die wichtigste Verwendungsart des Schwefelwasserstoffs ist die im Laboratorium zur qualitativen und quantitativen analytischen Trennung und Bestimmung der Metallionen. Wegen der gefährlichen physiologischen Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs wird versucht, ihn durch die von Vortmann empfohlene Methode für die allgemeine Analyse, die auf der Verwendung von Thiosulfation beruht (vgl. weiter unten), entbehrlich zu machen.

Der aus dem Abfallprodukt des Le Blanc-Sodaprozesses, dem Calciumsulfid, durch Behandlung mit Kohlendioxyd gewonnene Schwefelwasserstoff wird entweder im Claus-Ofen zu Schwefel oxydiert oder zur weiteren Verarbeitung auf Schwefelsäure in besonderen Brennern zu Schwefeldioxyd verbrannt.

Zur Gewinnung eines fein verteilten Schwefels, wie er zur Schädlingsbekämpfung besonders geeignet ist, wird die Umsetzung von SO_2 und H_2S benutzt, die auch zur Darstellung kolloidalen Schwefels, der als sogenanntes Sulfoid in den Handel kommt, dienen kann (Sven Odén[763b]). Weiter wird die gleiche Reaktion zur Entfernung von Schwefeldioxyd aus Gasen benutzt.

Schließlich dient Schwefelwasserstoff in der organischen Chemie unter anderem in Gegenwart von Ammoniak zur Reduktion organischer Nitroverbindungen.

Wasserstoffpolysulfide.

Als „rohes Wasserstoffpersulfid" bezeichnet man eine zähe, ölartige Flüssigkeit von äußerst unangenehmem Geruch, die man durch Zersetzen von Alkali- oder Erdalkalipolysulfiden mit verdünnten Säuren erhält, ein Gemisch von Wasserstoffpolysulfiden, in denen meist noch die Dissoziationsprodukte S und H_2S gelöst sind. Seit Scheele[764]) 1777 dieses Produkt zum erstenmal erhielt, haben sich viele Forscher damit beschäftigt, ohne daraus Verbindungen von bestimmter und konstanter Zusammensetzung erhalten zu können. Dies ist erst in neuerer Zeit gelungen.

Bei der Darstellung ist zu beachten, daß die Wasserstoffpolysulfide außerordentlich leicht zersetzlich sind und die Zersetzung durch viele Stoffe, besonders durch OH'-Ion beschleunigt oder (eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten wird sich schwer treffen lassen) durch $H^{\cdot}$-Ion verzögert wird. Man muß daher (wie schon Berthollet und Welter[435]) richtig betonen) dafür sorgen, daß Säure bei der Zersetzung immer im Überschuß ist, man muß also die Lösung der Polysulfide in die Säure gießen und nicht umgekehrt. Man kann für die Darstellung von Calciumpolysulfid ausgehen, das man durch Kochen von Kalk mit Schwefel erhält (das aber dann wohl auch Calciumthiosulfat enthalten dürfte (Thénard[765])), oder besser von Alkalipolysulfiden, z. B. nach Bloch und Höhn[766]) von Natriumpolysulfiden, die man durch Auflösen von Schwefel in geschmolzenem Schwefelnatrium darstellt. Man läßt die wässerige Polysulfidlösung in verdünnte Salzsäure einfließen, die in einer Kältemischung auf etwa -10^0 ab-

gekühlt wird, um die Zersetzungsgeschwindigkeit der Wasserstoffsulfide zu verringern. Man erhält bestenfalls eine Ausbeute von etwa 60 Proz. Dabei muß man (Thénard) alle Glasgefäße, in die Wasserstoffsulfide gebracht werden, vorher mit verdünnter Mineralsäure ansäuern oder mit Chlorwasserstoff ausdünsten, da schon die geringe Alkalität des gewöhnlichen Glases genügt, um rasche Zersetzung hervorzurufen. Die meisten Forscher, die sich nach Thénard mit der Aufklärung der Konstitution dieser Stoffe befaßt haben, mit Ausnahme von Sabatier[767]), haben diesen Kunstgriff nicht beachtet und infolgedessen nur stark zersetzte Präparate in Händen gehabt, bis erst Bloch und seine Mitarbeiter[766]),[768]),[769]) wieder darauf aufmerksam machten. Beachtet man alle Vorsichtsmaßregeln, so zersetzt sich das rohe Wasserstoffpersulfid verhältnismäßig langsam in Schwefel und Schwefelwasserstoff, der sich zumeist in der Schwefelemulsion löst und dann entweicht.

Das rohe Wasserstoffpersulfid ist eine gelbe bis gelbbraune, ölartige Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der an Chlorschwefel erinnert, von der Dichte 1,6—1,7. Sie bleibt beim Abkühlen noch bis -80^0 flüssig, wird aber trüb und zäh. Sie ist leicht entflammbar und verbrennt zu SO_2 und Wasser.

In Wasser ist das rohe Wasserstoffpersulfid scheinbar nicht ohne Zersetzung löslich, ebenso wirken Alkohole (besonders Amylalkohol) und Äther zersetzend. Dagegen mischt sich Wasserstoffpersulfid in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff und ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Xylol und Chloroform.

Trockener Sauerstoff (Luft) und Wasserstoff scheinen bei gewöhnlicher Temperatur nicht einzuwirken. Verdünnte und konzentrierte Säuren verzögern die Zersetzung außerordentlich, die sonst schon durch das Alkali des Glases veranlaßt wird. Licht wirkt nach Sabatier[767]), der die Bedingungen der Labilität von Wasserstoffpersulfid sehr eingehend untersucht hat, gleichfalls beschleunigend auf die Zersetzung. Ein Gehalt an den Zersetzungsprodukten Schwefelwasserstoff und Schwefel erhöht die Beständigkeit. Leitet man ein inertes Gas hindurch, das den Schwefelwasserstoff der Lösung ständig entführt, so geht die Zersetzung wesentlich rascher vor sich[770]),[767]). Ähnlich wirken die Halogene, Ozon, MnO_2, PbO_2, As_2O_3 und andere Verbindungen[771]), die den H_2S rasch binden oder zerstören, ferner Staub, Kieselsäure und ähnliche pulverförmige Körper, die die Übersättigung an Schwefelwasserstoff aufheben[772]). Platinschwamm beschleunigt die Zersetzung, aber wie Schönbein[771]) hervorgehoben hat, hört er sehr bald auf zu wirken und erlangt seine katalytische Wirkung erst wieder durch Glühen (vgl. auch [431]). Man kann wohl annehmen, daß der bei der Zersetzung entstehende Schwefelwasserstoff ähnlich wie bei anderen Katalysen als Platingift wirkt. Spezifisch beschleunigend katalysiert aber Hydroxylion (Alkalien, Alkalisulfide) und vielleicht Amylalkohol und Aceton. Ob diese Katalyse auf die Bildung von äußerst labilen Zwischenverbindungen zurückzuführen ist, erscheint in den ersten beiden Fällen zweifelhaft, im letzten wahrscheinlich.

Die Zusammensetzung von Wasserstoffpersulfid hat als erster Thénard[765]), der Entdecker des Hydroperoxyds, zu ergründen versucht und begreiflicherweise zunächst ein einfaches Analogon zu Hydroperoxyd, also H_2S_2, vorausgesetzt; aber in einer ausführlichen Arbeit hat er es wahrscheinlich gemacht, daß ein Gemisch mehrerer Verbindungen vorliegt: die Flüssigkeit ließ sich bei gewöhnlichem Druck nicht ohne starke Zersetzung bis zum

Sieden erhitzen, eine Trennung der Bestandteile durch Destillation schien ihm ausgeschlossen; durch Bestimmung des beim Erhitzen entweichenden Schwefelwasserstoffs wurden für die Zusammensetzung Werte gefunden, die zwischen H_2S_4 und H_2S_8 schwankten. Liebig hat diese Arbeit sehr scharf — und ungerecht — kritisiert[773]), seine Einwendungen aber später gelegentlich[774]) teilweise zurückgezogen. Bunsen[542]) der glaubt, daß $CaCl_2$ die Zersetzung nahezu ganz hemmt, und Drechsel[775]), der die Formel H_2S_5 angibt und behauptet, daß verdünnte Säuren zersetzend wirken, scheinen mit sehr unreinen Präparaten gearbeitet zu haben. Dagegen hat Sabatier[767]) zum erstenmal durch Destillation unter niedrigem Druck, wenn auch ohne wesentlichen Erfolg, versucht, die einzelnen Bestandteile des rohen Wasserstoffpersulfids zu fassen. Hofmann[777]) und Schmidt haben kristallisierte Strychnin-Wasserstoffpersulfidverbindungen gewinnen können (s. weiter unten), und aus diesen versuchte Ramsay[776]) definierte Verbindungen herzustellen, aber auch er erhielt (wahrscheinlich weil er auf die Zersetzung durch das Glas nicht achtete,) nur schwefelreiche Gemische von sehr wechselnder Zusammensetzung: H_2S_7 bis H_2S_{10}. Rebs[488]) versuchte durch Zersetzen von Natrium-, Kalium- und Bariumpolysulfidlösungen, deren Schwefelgehalte jeweilig dem Di-, Tri-, Tetra- und Pentasulfid entsprachen, mit Salzsäure die betreffenden reinen Wasserstoffsulfide zu erhalten, bekam aber, wie er meint in allen Fällen das gleiche Gemisch von einer mittleren Zusammensetzung von $H_2S_{3,8}$ bis $H_2S_{4,7}$, Bruni und Borgo[778]) fanden gleichfalls, daß die Zusammensetzung des Polysulfids ohne Einfluß auf den Schwefelgehalt der daraus dargestellten Wasserstoffverbindungen sei, für den sie kryoskopisch in Bromoformlösung 6—13 Atome Schwefel auf 2 Atome Wasserstoff fanden. Strecker[779]) versuchte wieder vergebens, durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck reine Verbindungen aus dem Gemisch herzustellen. Dies ist erst Bloch und Höhn[766]),[768]) durch sehr sorgfältiges Arbeiten gelungen. Sie stellten zweifellos fest, daß das rohe Wasserstoffpersulfid ein Gemenge von mehreren Wasserstoffverbindungen sei, und zwar wurde Schwefelgehalt, Dichte und Viskosität um so größer, je größer der Schwefelgehalt des Polysulfids war, das als Ausgangsmaterial diente. Es gelang ihnen auch, zwei dieser Wasserstoffverbindungen: Hydrodisulfid und Hydrotrisulfid durch fraktionierte Destillation des rohen Produktes in einem besonderen Apparat rein darzustellen.

Hydrodisulfid, H_2S_2, ist der Formel nach das Analogon zu Hydroperoxyd. Seine Zusammensetzung wurde durch Bestimmung nach der Methode von Rebs[488]) und durch Elementaranalyse von Bloch und Höhn[769]) zweifellos festgestellt. Bruni und Borgo[780]) haben sie bestätigt und für das Molekulargewicht von Hydrodisulfid kryoskopisch in Bromoformlösung 67,1 (berechnet 66,1) erhalten.

Es ist eine gelbliche Flüssigkeit, durchsichtig und leicht beweglich wie Wasser, von der Dichte 1,376 (bei 15^0?). Beim Abkühlen wird die Flüssigkeit farblos. Der Erstarrungspunkt liegt sehr tief, jedenfalls unterhalb -80^0. Es hat schon bei gewöhnlicher Temperatur einen beträchtlichen Dampfdruck, jedenfalls über 2 mm Hg. Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck liegt bei 74^0—75^0.

Hydrodisulfid ist äußerst zersetzlich. Alkalität des Glases, geringe Menge von Staub, Berührung mit Papier oder mit reinem Wasser genügen, um

rasche oder sogar stürmische Zersetzung hervorzurufen. Gegen Alkohol und Alkalien ist das Verhalten das gleiche wie das von rohem Wasserstoffpersulfid. Dagegen ist es mit Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Bromoform zu farblosen Lösungen in jedem Verhältnis mischbar. Es ist äußerst leicht entzündlich und verbrennt zu Schwefeldioxyd und Wasser.

Hydrotrisulfid, H_2S_3, ist bei gewöhnlicher Temperatur hellgelb, bei tieferer Temperatur farblos, leichter flüssig als Olivenöl. Es ist stark lichtbrechend, nach Schenck und Falcke[772]) sogar stärker als Schwefelkohlenstoff. Die Dichte bei 15° ist 1,496 (Bloch). Der Geruch ist unangenehm, kampferähnlich, aber nicht so scharf wie der von Hydrodisulfid. Es erstarrt zwischen —52° und —54° zu Kristallkonglomeraten. Beim Erwärmen zersetzt es sich leicht, viel leichter als Hydrodisulfid, indem es zuerst dunkel und zäher wird. Unter vermindertem Druck läßt es sich aber destillieren. Der Dampfdruck ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering, beträgt bei 69° nach Blochs Versuchen etwa 2 mm (nach Schenck und Falcke bei 50° etwa 4—5 mm) und dürfte bei etwa 90° einer Atmosphäre gleichkommen.

Die Dämpfe greifen die Schleimhäute und die Augen stark an. Diese Dämpfe scheinen teilweise dissoziiert zu sein, und zwar bei 54° und 20 mm Druck etwa zu 30 Proz. zu Hydrodisulfid und Schwefel, während H_2S_2 nur zum kleineren Teil weiter zu $H_2S + S$ dissoziiert. Die Zusammensetzung und die Formel H_2S_2 ist einerseits durch die Analysen von Bloch und Höhn, die auch von Schenck und Falcke bestätigt wurden, andererseits durch die kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichts in Bromoformlösung, die nach Schenck und Falcke[772]) im Mittel 100, nach Bruni und Borgo[780]) 94 ergaben (berechnet 98,2), sichergestellt.

Hydrotrisulfid ist bei gewöhnlicher Temperatur viel beständiger als Hydrodisulfid, obwohl es gegen Temperaturerhöhung empfindlicher ist. Bei Abwesenheit von Verunreinigungen zersetzt es sich im Dunkeln langsam, im Licht rasch in Schwefel und Schwefelwasserstoff. Ob diese Zersetzung über Hydrodisulfid erfolgt, wie bei der thermischen Dissoziation, ist unentschieden. Konzentrierte Salzsäure oder Schwefelsäure vermögen die Zersetzung nicht vollkommen zu verhindern; Wasser scheint sie zu beschleunigen. Im übrigen verhält sich H_2S_3 gegen Alkalien, Äthylalkohol, Amylalkohol und andere Lösungsmittel so wie das rohe Wasserstoffpersulfid, nur scheint die Mischbarkeit mit Benzol und Schwefelkohlenstoff und auch mit Äther (der hier nicht zersetzend wirkt) unbegrenzt zu sein. Es ist äußerst leicht entzündlich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser.

Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Wasserstoffpolysulfide, wie Bloch, Höhn und Bugge[781]) gezeigt haben, zu Additionsverbindungen, z. B. mit Benzaldehyd zu $2C_6H_5CHO \cdot H_2S_3$, die gut kristallisieren, aber ziemlich unbeständig sind. Merkwürdig ist, daß im allgemeinen die Additionsverbindungen mit H_2S_2 beständiger sind als die mit H_2S_3. Führt man die Reaktion zwischen Aldehyden und Ketonen mit H_2S_x bei Gegenwart von Kondensationsmitteln durch, so entstehen stark geschwefelte Substanzen: Carbothiosäuren RCSSH.

Hydrohexasulfid, H_2S_6, ist in freiem Zustand nicht bekannt, man kann aber auf seine Existenz aus den von Hofmann[777]) und von Wichelhaus und Schmidt[783a]) dargestellten vorzüglich kristallisierenden Alkaloidverbindungen schließen. Wie zuerst A. W. Hofmann[777]) festgestellt hat,

gibt eine alkoholische Lösung von Strychnin mit Ammoniumpolysulfidlösung oder bei Behandlung mit Schwefelwasserstoff orangegelbe Nadeln; deren Zusammensetzung[782]) entspricht nach der Elementaranalyse und der Zersetzung mit Arsentrichlorid oder Bleiazetatlösung nicht der ursprünglich[777]) angenommenen Formel: (Strychnin)·(H_2S_3), sondern $(C_{21}H_{22}N_2O_2)_2 \cdot (H_2S_6)$. Die Kristalle sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und CS_2. Der Schmelzpunkt dieser recht stabilen Verbindung ist 195°. Für die angegebene Konstitution spricht auch, daß sie sich nach Ramsay[776]) besonders gut aus rohem Wasserstoffpersulfid und Strychnin darstellen läßt. Bei der Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure gab die Verbindung aber neben Strychninsulfat nicht, wie zu erwarten war, Hydrohexasulfid, sondern (wahrscheinlich weil dieses äußerst labil ist) ein Gemisch von ähnlichem Schwefelgehalt wie das aus Polysulfiden dargestellte rohe Wasserstoffpersulfid. Schmidt hat dann[783]) für die Brucinverbindungen nach der Methode Hofmanns ähnliche Zusammensetzungen festgestellt, nämlich $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_5\,(H_2S_6) \cdot 6\,aq$ für die bei Luftzutritt aus Brucinlösung und Schwefelwasserstoff entstehende Verbindung vom Schmelzpunkt 125° (unscharf) und $(C_{23}H_{26}N_2O_4)_3\,(H_2S_6)_2$ für die bei fortgesetztem Einleiten von H_2S schließlich entstehenden dunkleren Kristalle vom ungefähren Schmelzpunkt 155°. Nach Bruni und Borgo[780]) gibt auch Benzylamin eine kristallisierte Additionsverbindung $(C_7H_7N)_2\,(H_2S_6)$.

Auf die Möglichkeit eines noch höheren Sulfids, des Hydrooctasulfids H_2S_8 könnte man aus der von Doebner[784]) festgestellten Zusammensetzung der aus Ammoniumpolysulfid und Brucinlösung entstehenden Kristalle $(Brucin)_2 \cdot (H_2S_8) \cdot 2\,H_2O$ schließen. Als völlig sichergestellt können alle diese nach Hofmanns Methode abgeleiteten Formeln für diese Additionsverbindungen und damit auch für die Persulfide H_2S_6 und H_2S_8 keineswegs gelten.

Die Wasserstoffpersulfide sind wahrscheinlich schwache Säuren, ähnlich wie Hydroperoxyd, aber stärker als Schwefelwasserstoff. Diesen Säurecharakter kann man aus der Darstellungsweise durch Zersetzung der Polysulfide mittels $H^{\cdot}$-Ion schließen sowie aus der Analogie der Formel und vieler Eigenschaften mit denen von Hydroperoxyd. Wie dieses, nur in viel stärkerem Grade, sind auch die Wasserstoffpersulfide bei gewöhnlicher Temperatur sehr unstabile, endotherme Verbindungen. Es soll nach Sabatier[786]) für rohes Wasserstoffpersulfid die Dissoziationswärme $H_2S_n \rightarrow H_2S + (n-1)\,S_{fest} + 5300$ cal sein, somit

$$H_{2\,gasf.} + n\,S_{fest,\ rhomb.} \rightarrow H_2S_n - 600\ cal$$

betragen. Diese Zahl ist natürlich sehr unsicher, sie wäre viel geringer als die negative Bildungswärme für Hydroperoxyd. Auch die Empfindlichkeit gegenüber OH'-Ion, ferner die Tendenz zur Bildung von Additionsverbindungen erinnern an ähnliche Eigenschaften von Hydroperoxyd. Die Stabilität von Hydrodisulfid und Hydrotrisulfid ist aber so gering, daß sie schon durch Wasser zersetzt werden, so daß sich der schwach saure Charakter nicht direkt nachweisen läßt. Wahrscheinlich bilden sich zunächst Anionen HS_n', die sich vermutlich sofort zu H_2S und Schwefel umsetzen. Dagegen sind die Polysulfidionen S_n'', die bei der zweiten Stufe entstehen würden, durchaus beständig und existenzfähig, wie sich aus dem Verhalten der Polysulfidlösungen schließen läßt.

Das chemische Verhalten der Wasserstoffpersulfide ist daher nicht das von Säuren, sondern wird, da in den meisten Fällen bei Kontakt mit anderen

Stoffen rasche Zersetzung zu Schwefelwasserstoff und Schwefel eintritt, vorwiegend durch die chemischen Eigenschaften von H_2S gegeben sein.

Nur können wir in Analogie mit Hydroperoxyd erwarten, daß das Reduktionspotential von H_2S_x größer ist als das von H_2S. So erklärt sich die starke Reduktionswirkung von rohem Wasserstoffpersulfid gegenüber vielen organischen Substanzen (Ramsay[776]), besonders die Entfärbung von Indigolösungen (Schönbein[771]).

Eine technische Anwendung sollen die Wasserstoffpersulfide nach dem Vorschlag von Bloch[781], [789]) zur Vulkanisation von Kautschuk finden, indem die Eigenschaft benutzt wird, daß der bei der freiwilligen Zersetzung von Lösungen rohen Wasserstoffpersulfids in Schwefelkohlenstoff oder Aceton langsam abgegebene Schwefel sich leicht an ungesättigte organische Verbindungen anzulagern vermag.

Polysulfide.

Die zuerst von Berthollet[435]) untersuchten Polysulfide sind als Salze der Wasserstoffpersulfide aufzufassen, wenn sich auch die unmittelbare Salzbildung nicht nachweisen läßt. Polysulfidionen entstehen, wenn Schwefel zu der Lösung von Alkalisulfid oder Alkalihydrosulfid in Wasser zugefügt wird. Während Schwefel in Wasser fast gar nicht löslich ist, vermögen wässerige Lösungen der Alkalisulfide und -Hydrosulfide Schwefel in verhältnismäßig großen Mengen aufzunehmen. Daß es sich hier um die Reaktion

$$S'' + nS \rightarrow S''_{n+1},$$

d. h. um die Bildung komplexer Schwefelanionen handelt, haben die Arbeiten von Küster und seinen Schülern, wie weiter unten noch zu besprechen sein wird, klar gemacht. Da nun die Alkalisulfidlösungen weitgehend (siehe S. 255) zu Hydroxyd und Hydrosulfid dissoziiert sind, für die Polysulfidbildung aber nur die vorhandenen Sulfidionen maßgebend sind und die Hydroxylionen mit Schwefel leicht Thiosulfat bilden, so geht man zur Darstellung der Polysulfide in wässeriger Lösung besser von den Hydrosulfiden aus[418]), [787]), [788]). Wird für eines der entstehenden Anionen S''_n das Löslichkeitsprodukt $[M^{\cdot}]^2 \cdot [S_n'']$ überschritten, so kristallisiert das betreffende Polysulfid aus. Man erhält die Polysulfide der Alkalimetalle auch[435]) bei der freiwilligen langsamen Oxydation wässeriger Sulfidlösungen an der Luft:

$$2\,S'' + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 4\,OH' + S_2$$

und

$$S'' + nS_2 \rightarrow S_{2n+1}''.$$

Durch Lösen von Schwefel in der Schmelze der Monosulfide der Alkalimetalle bei Luftabschluß erhält man je nach dem Schwefelzusatz ein Gemenge mehrerer Polysulfide. Schmilzt man Alkalihydroxyd oder ein Alkalicarbonat mit einem Überschuß von Schwefel zusammen, so erhält man Gemische von Alkalipolysulfid mit Alkalithiosulfat, die als „Schwefelleber" schon lange bekannt sind. Wird bei Luftzutritt gearbeitet und die Temperatur sehr hoch getrieben, so enthält die „Schwefelleber" auch noch Alkalisulfat, das sich durch Oxydation des Thiosulfats gebildet hat.

Mit der Darstellung der Polysulfide haben sich namentlich Fritzsche[789]), Schöne[789a]), Drechsel[775]), Sabatier[786]) und Bloxam[788]), [790]) und neuerdings Thomas und Rule[1906]) sowie Thomas und Riding[1907]) beschäftigt. Die Polysulfide von Rubidium und Cäsium hat Biltz[791]) eingehend studiert. Von den Polysulfiden der Alkali- und Erdalkalimetalle sind die in der folgenden

Tabelle verzeichneten in reinem Zustand dargestellt worden und sind bis auf die mit einem Fragezeichen versehenen als kristallisierte Substanzen wohldefinierte chemische Individuen. Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen werden die Tetrasulfide am leichtesten rein erhalten und sind wahrscheinlich am beständigsten.

$Na_2S_2 \cdot 5H_2O$	—	—	Rb_2S_2	Cs_2S_2	—	—	—
$Na_2S_3 \cdot 3H_2O$	K_2S_3?	—	Rb_2S_3	Cs_2S_3?	—	—	BaS_3?
$Na_2S_4 \cdot 8H_2O$	$K_2S_4 \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_2S_4$	$Rb_2S_4 \cdot 2H_2O$	Cs_2S_4	CaS_4?	$SrS_4 6H_2O$	BaS_4
(Na_4S_9?)	($K_4S_9 \cdot H_2O$?)	—	(Rb_4S_9?)	—	—	—	—
$Na_2S_5 \cdot 8H_2O$	K_2S_5	$(NH_4)_2S_5 \cdot H_2O$	Rb_2S_5	Cs_2S_5	CaS_5?	—	BaS_5?
—	—	—	Rb_2S_6?	Cs_2S_6?	—	—	—
—	—	$(NH_4)_2S_7 {}^3/_4 H_2O$?	—	—	—	—	—
—	—	$(NH_4)_2S_8$	—	—	—	—	—
—	—	$(NH_4)_2S_9$	—	—	—	—	—

Zu den Polysulfiden ist vielleicht noch das von Moissan kristallisiert erhaltene B_2S_5 und ziemlich sicher das gleichfalls kristallisiert dargestellte[793]) Thallopentasulfid Tl_2S_5 zu zählen. Hierher gehören auch die von Hofmann und Höchtlen[792]), [793]) dargestellten Doppelpolysulfide: Cuproammoniumtetrasulfid $Cu(NH_4)S_4$, Auroammoniumpolysulfid $Au(NH_4)S_3$, Platinammoniumtripentasulfid $Pt(NH_4)_2(S_5)_3 \cdot 2H_2O$ und die entsprechende Iridiumverbindung: $Ir(NH_4)_2S_{15} \cdot 2H_2O$, die alle durch Versetzen der ammoniakalischen Metallsalzlösungen mit Ammoniumpolysulfid kristallisiert erhalten wurden.

Von den anderen Metallen ist kein definiertes Polysulfid mit Bestimmtheit bekannt. Zwar hat Schiff[794]) durch Behandeln von Metallsalzlösungen mit überschüssiger Ammoniumpolysulfidlösung oder Schwefelleber gelbe bis gelbbraune Niederschläge erhalten, die er als Polysulfide anspricht, die sich aber sehr rasch unter S-Abgabe zersetzen. Nur die Niederschläge in Zink- und Cadmiumlösungen konnte er analysieren und die Zusammensetzung ZnS_5 und CdS_5 für die amorphen Niederschläge feststellen, wobei aber natürlich die Frage, ob es sich um definierte Verbindungen handelt, noch offen bleibt. Dasselbe gilt für die von Rössing[795]) aus Cuprosulfat mit Soda und Schwefel erhaltenen amorphen Körper CuS_3, Cu_2S_3 und die von Boudroux[796]) durch Fällen mit Calciumpolysulfidlösung erhaltenen roten Niederschläge von der Zusammensetzung Cu_2S_5 und PbS_5. Über organische Polysulfide vgl. Strecker[779]), Blanksma[797]), Holmgren[798]), [802]).

Die bekannten Polysulfide sind durchweg von gelber bis roter Farbe (nur Tl_2S_5 ist schwarz), und zwar scheint die Farbe mit wachsendem Schwefelgehalt sich gegen Rot hin zu vertiefen. Sie sind alle in Wasser löslich. Die Lösungen oxydieren sich an der Luft leicht unter Bildung von Thiosulfaten. Die Polysulfide der Schwermetalle sind wahrscheinlich leichter löslich als die entsprechenden Sulfide, wie man aus der leichten Zersetzlichkeit schließen kann.

Konstitution der Polysulfide. Die vielatomigen Formeln der Wasserstoff- und Metallsulfide haben vielfach Anlaß zu Spekulationen über deren Struktur und über die Art der Bindung der Schwefelatome untereinander gegeben. Schöne[789a]) sah sie als Schwefelderivate der Schwefelsäuren, also als Sulfoschwefelsäuren an. Unabhängig von ihm hat Drechsel[775]) diese Hypothese sehr eingehend durch den Verlauf verwickelter Reaktionen, z. B. durch die Oxydation der Polysulfide beim Erhitzen der wässerigen Lösungen zu Thiosulfat und Sulfat, zu stützen gesucht. Mendelejeff schloß sich dieser Auffassung gleichfalls an. Gegen diese Annahme sprechen viele Gründe, vor allem macht Küster[602]) geltend, daß solche Perthioschwefelsäuren sehr starke Säuren sein müßten, was für die Wasserstoffpolysulfide sicher nicht zutrifft. Demgegenüber haben Böttger[799]) und Geuther[800]) für die Polysulfide Struktur-

formeln aufgestellt, die auf Annahmen über Vielwertigkeit der Alkalimetalle beruhen, und die verbleibende Schwierigkeit der Erklärung der Formeln der Wasserstoffpersulfide durch die Annahme umgangen, daß z. B. H_2S_5 nur ein Gemisch von H_2S_2 und Schwefel sei. Gegenüber diesen unwahrscheinlichen Annahmen bleiben noch zwei Hypothesen zu besprechen: Erstens Kettenformeln, z. B. H — S — S — S — H, wie sie Frankland und später Blanksma[797]) vorgeschlagen haben, und die man sich mit Mendelejeff[801]) aus H_2S durch stufenweise Substitution von HS-Resten für H entstanden denken kann. Diese Anschauung kann durch rein chemische Gründe: daß die Substitution von H durch HS die Farbe stetig vertieft, durch den leichten Übergang von H_2S_3 in H_2S_2 beim Erhitzen und ferner wenigstens für die organischen Polysulfide dadurch gestützt werden, daß diese nach Holmgren[802]), [798]) durch Oxydation aus den Mercaptanen entstehen und leicht wieder zu Mercaptanen reduziert werden können.

Zweitens die Formeln von Spring und Demarteau[803]) z. B. $Na_2S_2 \cdot S_n$, wonach in den Lösungen das komplexe Ion $(S_2 \cdot S_n)''$, durch Addition von Schwefelatomen an das Ion S_2'' entstanden, vorhanden ist. Dagegen ist einzuwenden, daß die Disulfide durchaus nicht beständiger sind als etwa die Tri- oder Pentasulfide, ferner daß schon das erste zum Schwefelanion sich addierende Schwefelatom seine Eigenschaften in ganz ähnlicher Weise verändert wie die späteren. Man wird also mit Küster und seinen Mitarbeitern die obige Auffassung dahin modifizieren müssen, daß in den Lösungen der Polysulfide ganz analog wie in denen der Polyjodide komplexe Anionen $(S \cdot S_n)''$ anzunehmen sind. Danach kann man für Hydrodisulfid und Hydrotrisulfid die Strukturformeln:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>S=S \text{ und } \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>S=S=S,$$

oder auch

$$[S \cdot S]'' \cdot (H^{\cdot})_2 \text{ und } [S{\textstyle\begin{matrix}S\\S\end{matrix}}]'' \cdot (H^{\cdot})_2$$

und für die Metall-Polysulfide entsprechende Formeln aufstellen.

Diese Hypothese, wonach also die Löslichkeit von Schwefel in wässerigen Lösungen der Alkalimonosulfide sich durch Bildung komplexer Ionen erklärt, wurde von Küster durch seine Versuche über die Bildung der Alkalipolysulfide in wässerigen Lösungen bewiesen.

Frühere Untersuchungen von Spring und Demarteau[803]) über die Löslichkeit von Schwefel in Schwefelkaliumlösungen sind wenig verläßlich, hingegen verdanken wir Küster und Heberlin[602]) eine ausführliche Untersuchung über den Einfluß der Temperatur und der Verdünnung einer Lösung von Natriummonosulfid auf die Löslichkeit des Schwefels darin. Aus den positiven Wärmetönungen bei dieser Auflösung, die Sabatier (l. c.) festgestellt hat, läßt sich schon vermuten, daß die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnehmen muß. In der Tat fanden die genannten deutschen Gelehrten, daß die Schwefelaufnahme von 0^0 bis 50^0 stetig, wenn auch nur sehr wenig (von 4,84 bis 4,82 Grammatome S auf 1 Mol Na_2S in normaler Lösung) abnahm. Ob bei noch höherer Temperatur (bis 100^0) wie Schöne angibt, die Löslichkeit wieder steigt, ist zweifelhaft (vgl. [803])).

Für die Abhängigkeit von der Verdünnung der Natriummonosulfidlösung fanden Küster und Heberlein[602]) bei verschiedener Normalität n der Lösung von Na_2S als Zusammensetzung der gesättigten Lösung Na_2S_x:

n:	4	1	1/2	1/4	1/16	1/64	1/128
x:	4,475	4,845	4,984	5,115	5,239	5,034	4,456

Die entsprechende Kurve*) zeigt zunächst, daß ältere Angaben, wonach sich mit überschüssigem Schwefel einfach Pentasulfid bildet, falsch sind.

*) Die Kurvenzeichnung in der Originalarbeit von Küster und Heberlein ist falsch.

Sicher hat die Löslichkeit von Schwefel ein scharf ausgeprägtes Maximum für die $^{1}/_{16}$ n-Na_2-Lösung, wo Schwefel bis zu einer Zusammensetzung von $Na_2S_{5,24}$ aufgenommen wird. Dies zeigt, daß in den Lösungen auch noch höhere Polysulfide als Pentasulfid vorhanden sind. Daß die Lösungen, von der Zusammensetzung Na_2S_5 nicht nur Pentasulfid enthalten, geht schon daraus hervor, daß beim Eindampfen daraus zuerst $Na_2S_4 \cdot H_2O$ kristallisiert: offenbar haben wir in den Polysulfidlösungen Gleichgewichte zwischen den verschiedenen Polysulfidionen S'', S_2'' ..... S_6'' und Schwefel anzunehmen. Von allen diesen ist jedenfalls das Tetrasulfidion das beständigste, denn die Geschwindigkeit, mit der Schwefel sich löst, wird sehr viel langsamer, sobald die Zusammensetzung Na_2S_4 erreicht ist. Das Maximum erklärt sich dadurch, daß nur die S''-Ionen Schwefelatome unter Komplexbildung zu addieren vermögen. Die Menge der S''-Ionen wird nun bei wachsender Verdünnung der Natriummonosulfidlösung durch wachsende Dissoziation offenbar größer, von einer hohen Verdünnung (etwa $^{1}/_{8}$ n) ab nimmt aber diese Dissoziation nur mehr wenig zu, die Konzentration von S'' kann also in dieser Gegend ein Maximum haben. Dazu kommt, daß mit steigender Verdünnung die Hydrolyse der Monosulfidlösung zunimmt, welche die S''-Ionen wegfängt, also gleichfalls dahin wirkt, den Einfluß der steigenden Dissoziation zu kompensieren und ein Maximum hervorzurufen.

Küster und Heberlein haben auch die Hydrolyse von Natriumpolysulfidlösungen gemessen und mit der von Natriumsulfid und Natriumhydrosulfid verglichen. Die angewandte dilatometrische Methode von Koelichen, die auf der katalytischen Spaltung von Diacetonalkohol durch OH'-Ionen beruht, ist nicht sehr zuverlässig und die Ergebnisse sind — wie bereits oben S. 258 erwähnt wurde — wahrscheinlich etwas zu niedrig, gestatten aber doch die allgemeine Regel abzuleiten, daß die Hydrolyse mit zunehmendem Schwefelgehalt geringer wird.

Hydrolyse von 0,1 n. Polysulfidlösungen:

Mittlere Zusammensetzung	Hydroxylionen-Konzentration	Hydrolyse
Na_2S	0,0396	86,4 Proz.
Na_2S_2	0,0298	64,6 „
Na_2S_3	0,0166	37,6 „
Na_2S_4	0,0059	11,8 „
$Na_2S_{5,22}$	0,00285	5,7 „
NaHS	0,00015	0,15 „

Interessant ist, daß sich die Hydrolyse der Lösungen von der Zusammensetzung Na_2S_2 und Na_2S_3 ziemlich genau additiv aus der der Mono- und Tetrasulfidlösungen berechnen läßt, woraus man wohl schließen kann, daß die Gleichgewichte

$$2S'' + S_4'' \rightleftarrows 3S_2''$$
$$S'' + 2S_4'' \rightleftarrows 3S_3''$$

sehr stark nach der linken Seite zu liegen, d. h. daß Sulfidion und Tetrasulfidion ungleich beständiger sind als Di- und Trisulfidion.

Die größere Stabilität von Tetrasulfidion scheint sich auch nach den Potentialmessungen Küsters[605], [606]) zu bestätigen. Für Ketten von der Zusammensetzung (Pt)|$Na_2S + S$ gesättigt | KCl 1 n, Hg_2Cl_2 Hg fand er bei 25°

Molarität von Na_2S_x	x	EK	Differenz in Volt gefunden	berechnet
2	4,47	— 0,6211 Volt	0,0124	—
1	4,67	— 0,6087 „	0,0087	—
1/2	4,84	— 0,6000 „	0,0084	0,0071
1/4	4,98	— 0,5916 „	0,0080	0,0077
1/8	5,12	— 0,5836 „	0,0078	0,0080
1/16	5,22	— 0,5758 „	0,0075	0,0082
1/32	5,24	— 0,5683 „	0,0080	0,0085
1/64	5,20	— 0,5603 „	0,0080	0,0085
1/128	5,04	— 0,5523 „		

Die Konzentration der Polysulfidionen in diesen Lösungen ist nicht bekannt; trotzdem läßt sich die Nernstsche Formel für die Konzentrationsabhängigkeit der EK prüfen. Man kann nämlich aus den Gleichgewichten zwischen den Polysulfidionen in den Lösungen ableiten, daß das Verhältnis der Konzentrationen der Polysulfidionen zueinander unabhängig ist von der Konzentration der Lösung, daß also $S'' = K_1(S_2'') = K_2(S_3'') = \ldots\ldots$, die Verhältnisse lassen sich aber aus dem Verhältnis der Leitfähigkeiten der verschiedenen gesättigten Lösungen berechnen und daraus die relative Konzentrationsänderung der für das Potential maßgebenden S''-Ionen von einer Lösung zur anderen ermitteln. Wie die Zahlen in der 4. und 5. Spalte zeigen, stimmen die gemessenen und die so berechneten Potentialdifferenzen gut miteinander überein. Der Temperaturkoeffizient dieser Ketten ist nur gering.

Viel veränderlicher und weniger definiert sind die Potentiale ungesättigter Lösungen von Schwefel in Natriummonosulfid, die Küster gleichfalls bei 25° an Platinelektroden und an angreifbaren Silberelektroden gegen die Kalomelelektrode gemessen hat.

Daraus und aus den Hydrolysekonstanten versuchte Küster[606]) die Konzentrationen der einzelnen Ionenarten zu berechnen; aus den wenig sicheren Unterlagen folgerte er, daß Tetrasulfidion wesentlich stabiler ist als die anderen Polysulfidionen.

Die Polysulfidionen sind je nach der Anzahl der in den Komplex eintretenden Schwefelatome gelblich bis rotbraun gefärbt. Die Tatsache, daß Hydrodisulfid und Hydrotrisulfid bei gewöhnlicher Temperatur gelb sind und bei geringer Temperaturerniedrigung farblos werden, versucht Bloch[769]) dahin zu deuten, daß eine Tautomerie zwischen den Komplexformeln und den Kettenformeln anzunehmen sei. Eine einfachere Erklärung dafür und auch für die Farblosigkeit der organischen Polysulfide (aus der Holmgren[802]), [798]) in ähnlicher Weise auf die Kettenformel geschlossen hat), ist vielleicht die, daß nur die Polysulfidionen gefärbt, die undissoziierten Verbindungen aber farblos sind.

Für die analytische Erkennung der Polysulfidionen in wässerigen Lösungen, die in der Regel schon durch die gelbe oder braune Färbung der Lösung und die Schwefelbestimmung nach Zersetzung durch Säuren möglich ist, hat Gil[804]) eine Farbenreaktion angegeben. Beim Eintropfen einer solchen Lösung in erhitzten Alkohol tritt eine blaue bis grüne Färbung auf, die auf der Bildung einer kolloiden Lösung von Schwefel beruht.

Halogenverbindungen des Schwefels.

Schwefel-Fluor-Verbindungen.

Von Schwefel-Fluor-Verbindungen sind nur das Schwefelfluorür und das Schwefelhexafluorid bekannt. Letzteres ist durch seine außerordentliche Beständigkeit besonders beweisend für die Sechswertigkeit des Schwefels. Ihm reiht sich sein Sauerstoffderivat, Sulfurylfluorid SO_2F_2 sowie die Fluorsulfonsäure $SO_2(OH)F$, die man auch als Fluor-Substitutionsprodukte der Schwefelsäure $SO_2(OH)_2$ auffassen kann, an. Von entsprechenden Verbindungen niederer Wertigkeit ist nur das Thionylfluorid SOF_2 mit Sicherheit nachgewiesen.

Schwefelfluorür, S_2F_2, wurde zum ersten Male von Centnerszwer und Strenk[804a]) durch Erhitzen eines Gemisches von Silberfluorid und Schwefel dargestellt. Die Reaktion, welche beim Schmelzpunkt des Schwefels beginnt, verläuft nach dem Schema: $Ag_2F_2 + 3S = Ag_2S + S_2F_2$. Die entstehende Verbindung ist ein schweres farbloses Gas, dessen Geruch an Schwefelchlorür erinnert. Durch Wasser wird sie unter Schwefelabscheidung und Entwicklung von SO_2 und HF zersetzt. Beim Aufbewahren des Gases findet Abscheidung eines Niederschlages an den Wänden statt, die nach 12 bis 14 Stunden beendet ist. Weiterhin ist das Gas auch bei Berührung mit Quecksilber (aber nicht mit Fetten!) bei gewöhnlicher Temperatur beständig. Bei höherer Temperatur beginnt thermische Zersetzung, die sich unter anderem durch Molekulargewichtsbestimmung der bei verschiedenen Temperaturen dargestellten Substanz nachweisen läßt. Während nämlich für das aus Ag_2F_2 dargestellte Gas ein Molekulargewicht von 93,2, 93,0 und 94,6 gefunden wurde, ergab die gleiche Messung an einem Präparat, das bei erheblich höherer Temperatur aus Hg_2F_2 dargestellt war, nur das Molgewicht 86. Bei tiefen Temperaturen erstarrt das gasförmige S_2F_2 zu schneeweißen Kristallen, deren Schmelzpunkt bei $-105{,}5^0$ liegt, während der Siedepunkt der nicht einheitlichen Fraktion zu -99^0 gefunden wurde. Die Dichte des flüssigen Schwefelfluorürs ist bei $-100^0 = 1{,}5$. Das Einatmen des Gases erzeugt Atembeschwerden. In ähnlicher Weise wie Schwefelchlorür läßt sich diese Verbindung zum Vulkanisieren des Kautschuks verwenden.

Schwefelhexafluorid, SF_6, wurde von Moissan und Lebeau[805]),[806]) entdeckt. Es bildet sich unmittelbar aus den Elementen unter starker Wärmeentwickelung beim Überleiten von Fluor über Schwefel (im Kupferrohr) und läßt sich durch Kondensation in einem Bad von Kohlensäure-Äther und fraktionierte Destillation reinigen. Man erhält auf diese Weise, besonders wenn man für einen Überschuß an Fluor sorgt, bis zu 90 Proz. Ausbeute.

Schwefelhexafluorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses und unter Normalbedingungen infolge seiner chemischen Inaktivität vollkommen geruchloses Gas. Die Dichte[806]) beträgt unter Normalbedingungen 5,03, so daß Schwefelhexafluorid zu den schwersten Gasen gehört. Es kondensiert sich beim Abkühlen zu einer weißen kristallinischen Masse, deren Schmelzpunkt bei -55^0 [806]) liegt. Der Dampfdruck des festen Schwefelhexafluorids ist bei dieser Temperatur bereits größer als eine Atmosphäre, er wird schon bei $-62^0 = 760$ mm[807]), so daß flüssiges Schwefelhexafluorid nur unter erhöhtem Druck stabil ist. Die Dichte von flüssigem Schwefelhexa-

fluorid bei -50^0 ist 1,91 (Molekularvolum somit 76,5), der Ausdehnungskoeffizient beträgt zwischen $-18,5^0$ und $+30^0$ 0,027 (Prideaux[807]). Die kritische Temperatur des Gases hat Prideaux[807]) zu $+54^0$ bestimmt. Der Brechungsexponent beträgt nach Cuthbertson und Metcalfe[232]) unter Normalbedingungen bezogen auf die Natriumlinie $n_D = 1,000783$, die Molekularrefraktion (Lorenz-Lorentz-Formel) daher 11,7.

Das Gas ist in Wasser nur sehr wenig löslich, in Alkohol etwas mehr. Die Reaktionsfähigkeit dieses Gases, das eine Verbindung zweier chemisch sehr aktiven Elemente ist, ist äußerst gering. Beim Erhitzen bis zu etwa 800^0 [806]) oder bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung[808]) oder schwachen Funkenentladung ist keinerlei Dissoziation oder Veränderung des Gases nachzuweisen. Nur durch sehr heiße kondensierte Funken zersetzt sich ein Teil des Gases unter Angriff des Glases der Gefäßwände, und es entsteht Fluor und Fluorwasserstoff.

Wasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur oder bei starkem Erhitzen ohne Einwirkung. Erst bei fortgesetzter Behandlung eines Gemisches von Schwefelhexafluorid und Wasserstoff mit elektrischer Funkenentladung entsteht vielleicht primär $(FH)_2$ und H_2S; jedenfalls bildet sich durch Angriff des Glases schließlich Kieselfluorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel und SiO_2. Doch ist auch diese Reaktion nicht vollständig. Schwefel ist bis etwa 400^0 ohne Einwirkung, doch greift überhitzter Schwefeldampf das Gas an: es ist möglich, daß zunächst ein niedrigeres, weniger beständiges Schwefelfluorid entsteht, schließlich aber bilden sich unter Mitwirkung des Glases SiO_2 und SO_2, und da diese Reaktion bis zur vollständigen Zersetzung des Hexafluorids verläuft, kann sie zur Analyse des Gases benützt werden. Auch Schwefelwasserstoff reagiert ziemlich schnell mit Schwefelhexafluorid nach

$$SF_6 + 3\,H_2S \rightarrow 6\,HF + 4\,S,$$

wobei der entstehende Fluorwasserstoff das Glas der Gefäßwände zersetzt und schließlich gleichfalls Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht. Schwefelhexafluorid ist nicht brennbar. Sauerstoff bleibt selbst beim Erhitzen ohne Einfluß und zerstört das Gas nur bei Funkenentladung langsam, wobei sich hauptsächlich Thionylfluorid SOF_2 bildet. Die Halogene, Halogenwasserstoffe, Phosphor, Arsen, geschmolzenes Ätzkali sind auch bei höherer Temperatur ohne Einwirkung. Von den Metallen wirken Natrium erst über seinem Schmelzpunkt, Magnesium und Calcium erst bei Rotglut und nur langsam auf das Gas zersetzend ein. Edlere Metalle sind selbst bei höherer Temperatur wirkungslos.

Das Gas gehört sicher zu den stabilsten Verbindungen. Da ohne Zweifel alle 6 Fluoratome direkt mit dem Schwefel verbunden sind, so betätigt hier das Schwefelatom seine höchste Valenz in besonders energischer Weise. Niedrigere Schwefelfluoride sind mit Ausnahme des Fluorürs bis jetzt vergebens darzustellen versucht worden (vgl. Thiel[809]); wenn sie überhaupt existieren, sind sie sicher sehr unbeständig. Das von Moissan und Lebeau[806]) bei der Einwirkung von Fluor und Schwefel, besonders bei Überschuß von Schwefel als Nebenprodukt erhaltene, nur durch Kalilauge absorbierbare Gas war vielleicht Thionylfluorid, dessen Sauerstoff durch schwer vermeidliche Spuren von Wasser geliefert sein konnte. Das von Gore[813]) schon 1872 als Schwefelfluorid bezeichnete Gas, das er durch Destillation von Schwefel mit Silberfluorid erhalten, aber weder analysiert noch näher beschrieben hat, war sicher nicht

Schwefelhexafluorid, wahrscheinlich auch kein anderes Schwefelfluorid, sondern wohl Thionylfluorid. Ruff und Heinzelmann[810]) haben beim Erhitzen von Uranhexafluorid mit Schwefel im Einschmelzrohr einen farblosen Stoff vom Schmelzpunkt — 135° und vom Siedepunkt — 40° erhalten, den sie für ein niedriges Schwefelfluorid hielten, ohne aber konstante Analysenwerte erzielen zu können.

Sulfurylfluorid, SO_2F_2. Schwefeldioxyd und Fluor vereinigen sich, wie Moissan und Lebeau[811]) nachgewiesen haben, zu Sulfurylfluorid. Der Verlauf dieser Reaktion hängt jedoch stark von den Versuchsbedingungen ab. Wenn man vorsichtig einige Gasblasen von Schwefeldioxyd in ein Glasgefäß schickt, das mit Fluor gefüllt ist, so erfolgt unter heftiger Explosion Zersetzung zu Thionylfluorid, Sauerstoff und einem noch nicht näher untersuchten, in Wasser praktisch unlöslichen Gas. Ist dagegen SO_2 im Überschuß, so geht zunächst gar keine Reaktion vor sich, sobald aber weiter Fluor eingeleitet wird, erfolgt explosive Zersetzung. Nur wenn man vom Beginn des Einleitens von Fluor in die Schwefeldioxydatmosphäre an durch starke örtliche Erhitzung (etwa durch einen glühenden Platindraht) dafür sorgt, daß die Reaktion sofort mit einer mäßigen Geschwindigkeit vor sich geht, verbrennt Fluor langsam in Schwefeldioxyd zu Sulfurylfluorid. Ein bequemeres Darstellungsverfahren ist es, Fluor in feuchtem Schwefelwasserstoff zu verbrennen, wobei der nötige Sauerstoff zum Teil durch das SiO_2 des Glases geliefert wird. Das nach dem ersten Verfahren gewonnene Gas enthält Sauerstoff, das nach dem zweiten Verfahren dargestellte Gas überschüssigen Schwefelwasserstoff, Schwefelhexafluorid, Thionylfluorid und Siliciumfluorid als Verunreinigungen, die durch Waschen und fraktionierte Destillation entfernt werden müssen. Auf eine sehr einfache Weise erhält man nach Traube, Hoerenz und Wunderlich[818b]) Sulfurylfluorid beim Erhitzen von Baryumfluorsulfonat:

$$Ba(SO_3F)_2 = BaSO_4 + SO_2F_2.$$

Merkwürdigerweise ist hierfür ausschließlich das Bariumsalz zu verwenden.

Als Nebenprodukt neben Schwefelhexafluorid, Thionylfluorid und anderen Schwefeloxyfluoriden entsteht Sulfurylfluorid, wenn Fluor über Schwefel in Glasgefäßen oder bei Gegenwart von Wasser (das den Sauerstoff liefert) geleitet wird.

Sulfurylfluorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses, geruchloses Gas, das sich in flüssiger Luft zu einer festen weißen Masse kondensiert. Der Schmelzpunkt liegt bei — 120°[817]). Der Dampfdruck bei dieser Temperatur ist nicht unbeträchtlich: 65 mm, er wird bei — 80° 241 mm und bei — 52° 1 Atmosphäre[817]).

Sulfurylfluorid ist in Wasser löslich, der Absorptionskoeffizient beträgt bei + 9° etwa 0,1, in Alkohol bei + 9° etwa 0,3. Zusatz von Schwefelsäure zu der wässerigen Lösung vermindert die Löslichkeit sehr stark. Sulfurylfluorid ist chemisch sehr wenig angreifbar und verhält sich in dieser Beziehung dem Schwefelhexafluorid ähnlich. Beim Erwärmen ist noch bei 500° keine Dissoziation nachweisbar, bei höheren Temperaturen wird das Glas stark angegriffen und das Gas unter Bildung von Siliciumfluorid, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd vollkommen zersetzt. Auch Wasserstoff reagiert mit Sulfurylchlorid nur unter Mitwirkung der SiO_2 des Glases bei fortgesetztem Erhitzen oder Funkenentladung. Ähnlich verhält sich Sauerstoff, während Kohlenstoff,

Phosphor, Arsen, Fluor, Chlorwasserstoff und Wasser auch beim Erhitzen ohne Einwirkung bleiben. Metallisches Natrium und Calcium wirken erst bei höherer Temperatur unter Bildung von Sulfiden in verwickelter Weise ein. Ammoniak gibt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine weiße feste Masse, vielleicht eine Additionsverbindung. Mit Schwefel bei Rotglut in Glasgefäßen erhitzt, gibt Sulfurylfluorid ziemlich glatt Schwefeldioxyd und Siliciumfluorid.

Diese Reaktionen entsprechen kaum den für eine Sulfurylverbindung zu erwartenden.

Nur die Tatsache, daß Kalilauge das Gas unter Zersetzung zu Sulfat und Fluorid absorbiert, läßt es als Sulfurylderivat erscheinen. Da Sulfurylfluorid von ähnlich großer Stabilität ist wie Schwefelhexafluorid, ist anzunehmen, daß die Bindung des Fluors an das Schwefelatom in beiden Fällen in gleicher Weise erfolgt, daß also die Strukturformel

$$\begin{matrix} O & & F \\ & \overset{VI}{S} & \\ O & & F \end{matrix}$$

ist, was einen Rückschluß auf die Konstitution der Sulfurylgruppe und der Schwefelsäure erlaubt.

Fluorsulfonsäure, $SO_2(OH)F$, erhielten Thorpe und Kirmann[818]) durch Einwirkung eines Überschusses von Fluorwasserstoffsäure auf Schwefeltrioxyd unter starker Kühlung als farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, vom Siedepunkt 162,6°. Aber nach ihren Angaben ist es zweifelhaft, ob sie wirklich reine Monofluorsäure in Händen gehabt haben. Daß zwischen SO_3 und HF unter heftiger Wärmeentwicklung eine Reaktion stattfindet, hatte schon Gore[813]) gefunden.

Später gelang es Traube[818a]) und Traube, Hoerenz und Wunderlich[818b]) auf die gleiche Weise reine Fluorsulfonsäure darzustellen, auf einfachere Weise jedoch durch Destillation eines Fluorids mit SO_3-haltiger Schwefelsäure. Ruff[818c]) destillierte zum gleichen Zweck ein Gemisch von Flußspat und rauchender Schwefelsäure (mit 60 % SO_3) aus einem eisernen Gefäß.

Selbst bei Einwirkung gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure (94 %) auf Calciumfluorid — also bei dem üblichen Verfahren zur Herstellung von Fluorwasserstoff — bildet sich nach Ruff und Braun[818d]) SO_3FH, und Traube und Lange[818e]) konnten in den H_2SO_4-CaF_2-Gemischen bei Temperaturen bis 35° sogar recht erhebliche Mengen davon nachweisen, so daß SO_3FH als Zwischenprodukt bei der Gewinnung von HF betrachtet werden kann. Fluorsulfonsäure hat nach Ruff[818c]) den Kochpunkt 162,6° und zerfällt beim Erwärmen noch nicht bei 900°, wohl aber bereits beim Kochpunkt in Gegenwart von Schwefel oder organischen Stoffen: $2\ SO_3FH + S = 3\ SO_2 + 2\ HF$. Auch in wässeriger Lösung erfolgt nach Traube und Reubke[818f]) der Zerfall nur langsam und führt zu dem Gleichgewicht

$$SO_3FH + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + HF,$$

das allerdings in verdünnter Lösung stark nach rechts verschoben ist und sich nicht nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen ließ.

Die Darstellung der Fluorsulfonate kann nach Traube, Hoerenz und Wunderlich auf verschiedene Weise erfolgen. Durch Einwirkung von SO_3 auf NH_4F entsteht das wohlcharakterisierte Ammoniumsalz, das gegen Wasser beständig ist und sich darin ohne Zersetzung löst [Traube[818a])]. Es läßt

sich sogar aus heißem Wasser umkristallisieren. Statt des SO_3 kann man auch anhydridhaltige Schwefelsäure benutzen und das Reaktionsprodukt mit methylalkoholischem Ammoniak sättigen. Das Salz vereinigt sich bei Atmosphärendruck mit gasförmigem Ammoniak zu einer flüssigen Verbindung und zwar rasch bei — 20⁰, langsamer bei gewöhnlicher Temperatur.

Aus dem Ammoniumsalz entstehen die Salze der anderen Alkalien durch Umsetzung mit Alkalihydroxyden in wässeriger Lösung als Niederschlag beim Schütteln. Weiter erhält man Fluorsulfonate durch Erhitzen eines trockenen Gemischs von Pyrosulfaten und Fluoriden: $K_2S_2O_7 + KF = KSO_3F + K_2SO_4$, sowie durch Erhitzen von Ammoniumpersulfat mit einem Fluorid bei etwa 200⁰, wobei das erstere sich in Pyrosulfat und Sauerstoff spaltet, und beim Zusammenpressen eines fein gepulverten Gemischs eines Fluorids und Persulfats bei hohem Druck, wobei ein Gehalt an Feuchtigkeit günstig ist. Auch in alkoholischer Kalilauge gelöstes SO_2F_2 gibt Kaliumfluorsulfonat nach Gleichung: $SO_2F_2 + 2\,KOH = K\,SO_3F + KF + H_2O$. Das sehr wenig lösliche Nitronfluorsulfonat (Nadeln, Smp. 225⁰) eignet sich zum Nachweis und zur angenäherten Bestimmung von SO_3FH.

Von physikalischen Eigenschaften sind die Schmelzpunkte bestimmt und für das Ammoniumsalz zu 245⁰, das Kaliumsalz zu 311⁰, das Rubidiumsalz zu 304⁰ und das Lithiumsalz (mit 3 Wasser) zu 60—61⁰ gefunden worden. Die Fluorsulfonate sind in wässeriger Lösung verhältnismäßig beständig, da die Hydrolyse, die nach der Gleichung $KSO_3F + H_2O = KHSO_4 + HF$ verläuft, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam vor sich geht, so daß man die Salze aus heißem Wasser umkristallisieren kann. Säurezusatz beschleunigt den Vorgang, in alkalischer Lösung dagegen sind die Salze beständiger als in saurer. Bei längerer Erhitzung auf dunkle Rotglut verwandelt sich das Kaliumsalz in reines Kaliumsulfat, aber nur unter dem Einfluß von Luftfeuchtigkeit.

Die von Weinland und Alfa[819]) dargestellten „Fluordisulfate" von der allgemeinen Formel $S_2O_7F_2R^I_3H \cdot H_2O$, worin R^I Kalium, Rubidium oder Cäsium, nicht aber Natrium sein kann, und die „Fluordithionate" von der allgemeinen Formel $S_2O_5F_2R^I_3 \cdot 3H_2O$, worin $R^I = K$ oder Rb bzw. $S_2O_5(OH)FCs_2 \cdot H_2O$, werden von diesen Autoren als Derivate kondensierter Säuren der Struktur

$$\begin{matrix}(OH)_3 & & & & (OH)_3\\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & SO_2S & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ F & & & & F\end{matrix}$$

und

$$\begin{matrix}(OH)_3 & & & & (OH)_3\\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & S{=}S & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ F & & & & F\end{matrix}$$

betrachtet, in denen einzelne OH-Gruppen durch F ersetzt sind; doch scheinen auch andere Deutungen möglich.

Thionylfluorid, SOF_2. Wird die Reaktion zwischen Fluor und Schwefel in Glasgefäßen oder bei Gegenwart von Feuchtigkeit vorgenommen, so entstehen neben Schwefelhexafluorid auch durch Kalilauge absorbierbare Oxyfluoride, vor allem Thionylfluorid, das man wegen seiner geringeren Flüchtigkeit leicht durch Fraktionieren von SF_6 trennen kann. Meslans[812]) hat dieses Gas zuerst durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Zinkfluorid dargestellt. Wahrscheinlich entsteht es allgemein bei der Einwirkung von Schwefel auf Metallfluoride bei genügend hoher Temperatur[813]) und Gegenwart von SiO_2 oder Wasser oder anderen Sauerstoffverbindungen oder bei der doppelten Umsetzung von Thionylchlorid mit Metallfluoriden. Moissan und Lebeau[811]),[815])

erhielten es auch bei der lebhaften, unter Entflammung erfolgten Einwirkung von Fluor auf Thionylchlorid, gemengt mit Chlor und mit einem in Wasser nicht absorbierbaren, viel flüchtigeren Oxyfluorid, das sie nicht näher untersucht haben. Ruff und Thiel[816],[809]) erhielten es in ziemlich guter Ausbeute beim Erhitzen von Schwefelstickstoff N_4S_4 mit Fluorwasserstoffsäure unter Druck in einer Kupferbombe bei Gegenwart von CuO oder besser von Wasser. Am empfehlenswertesten für die Darstellung ist nach Moissan und Lebeau[817]) [811]) die schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei etwa 100^0 im Einschmelzrohr rasch erfolgende Zersetzung von Arsentrifluorid mit Thionylchlorid, nach dem Schema

$$2\,AsF_3 + 3\,SOCl_2 \rightarrow 3\,SOF_2 + 2\,AsCl_3.$$

Man kondensiert das Gas im Kohlensäure-Äther-Bad und reinigt durch Fraktionieren.

Thionylfluorid ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, erstickendem Geruch (ähnlich wie $COCl_2$) von der Dichte 3,008 unter Normalbedingungen[816]). Es erstarrt bei -110^0 zu einer festen Masse (Thiel[809])). Der Siedepunkt beträgt -30^0 [809]) [812]) bezw. -32^0 [806]).

Thionylfluorid ist in Wasser kaum löslich und zersetzt sich damit schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Schwefeldioxyd und Fluorwasserstoff. Deshalb bildet das Gas an feuchter Luft Nebel. Es ist löslich in Äther, Terpentin und Benzol, auch ein wenig in Arsentrichlorid. Gegen Temperaturerhöhung und chemische Einflüsse ist Thionylfluorid verhältnismäßig widerstandsfähig. Nach Moissan und Lebeau[811]) ist die Dissoziation erst über 400^0 merklich; in Glasgefäßen spielt bei der Zersetzung auch die Kieselsäure des Glases eine wesentliche Rolle, indem sich bei anhaltendem Erhitzen Siliciumfluorid und Schwefeltrioxyd bildeten. Dabei wird das absperrende Quecksilber nicht angegriffen, was darauf hinweist, daß freier Schwefel auch intermediär bei dieser Reaktion nicht entsteht. Dagegen wird bei der Funkenentladung, bei der die gleichen Endprodukte entstehen, die Quecksilberoberfläche durch Bildung von HgS geschwärzt. Wasserstoff wirkt auf das Gas erst bei höherer Temperatur oder bei starker Funkenentladung unter Mitwirkung des Glases der Gefäßwände und Bildung von SO_2, H_2S und von Fluoriden. Geschmolzenes Natrium absorbiert Thionylfluorid kräftig. Ammoniak[812]), Chlorwasserstoff und bei höherer Temperatur auch Schwefelwasserstoff reagieren langsam mit Thionylfluorid[811]). Stickoxyd ist ohne Einwirkung, Stickstofftrioxyd gibt Nitrososulfonsäure[809]). Schwefel und Phosphor sind auch bei höherer Temperatur ohne Einwirkung[811]), ebenso von den Halogenen das Brom. Chlor zersetzt Thionylfluorid im Sonnenlicht langsam unter Angriff des Glases zu Sulfurylchlorid und Siliciumfluorid[809]). Fluor wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Thionylfluorid ein, und es entsteht unter Volumkontraktion ein Gas, das durch Wasser nicht, wohl aber durch Kalilauge langsam absorbiert wird und vielleicht Thionyltetrafluorid SOF_4 ist[811]). Thionylfluorid ist nicht brennbar. Sauerstoff bleibt auch beim Erhitzen ohne Einfluß[816]), reagiert aber unter der Einwirkung des elektrischen Funkens unter Bildung von Siliciumfluorid (aus dem SiO_2 des Glases), SO_2 und einem nicht in Kalilauge, aber in Wasser absorbierbaren Gase, das wahrscheinlich ein Oxyfluorid des Schwefels ist[811]) (vgl. jedoch [809])).

Andere Schwefel-Sauerstoff-Fluor-Verbindungen wurden in reinem Zustand bislang nicht dargestellt, trotzdem viele Beobachtungen Moissans (s. oben) auf die Existenz einer oder mehrerer anderer gleichförmigen, hierher gehörigen Verbindungen hinweisen.

Schwefel-Chlor-Verbindungen.

Die Affinität des Schwefels zum Chlor ist beträchtlich. Allerdings ist ein Schwefelhexachlorid, das dem Schwefelhexafluorid entsprechen würde, nicht existenzfähig. Doch sind drei Schwefel-Chlor-Verbindungen bekannt: S_2Cl_2, SCl_2 und SCl_4. Je höher die Chlorierungsstufe ist, um so instabiler ist die Verbindung. Während Schwefelchlorür erst in der Nähe seines Siedepunktes dissoziiert, sind die beiden anderen Verbindungen so unbeständig und haben einen nur so kleinen Existenzbereich, daß es erst spät gelungen ist, sie einwandfrei nachzuweisen. Beständiger ist das Sauerstoffderivat des Tetrachlorids, Thionylchlorid $SOCl_2$, während vom sechswertigen Schwefel überhaupt kein reines Chlorid, sondern nur gemischte Sauerstoff-Chlor- oder Sauerstoff-Wasserstoff-Chlor-Verbindungen bekannt sind: Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 (daneben dessen Verbindung mit Thionylchlorid $S_2O_3Cl_4$), Chlorsulfonsäure $SO_2(OH)Cl$ und deren Anhydrid $S_2O_5Cl_2$; jene beiden können auch als Chlor-Substitutionsprodukte der Schwefelsäure $SO_2(OH)_2$, die letzte als Chlor-Substitutionsprodukt der Pyroschwefelsäure $S_2O_5(OH)_2$ aufgefaßt werden.

Schwefelchlorür (Schwefelmonochlorid), S_2Cl_2, wurde zuerst wahrscheinlich von Hagemann 1782 dargestellt und von Davy (1809) und Buchholz (1810) genauer untersucht.

Schwefelchlorür bildet sich durch Synthese aus den Elementen. Das Gleichgewicht $2\,S + Cl_2 \rightleftarrows S_2Cl_2$ liegt bei gewöhnlicher Temperatur praktisch ganz auf der Seite der Verbindung. Die Reaktion geht schon bei Zimmertemperatur[820]), ja nach Beckmann[821]) schon beim Siedepunkt des Chlors (-33^0) rasch, sogar schon bei -90^0 mit beträchtlicher Geschwindigkeit vor sich[822]),[823]). Zur Darstellung der Verbindung leitet man sorgfältig getrocknetes Chlorgas über schmelzenden Schwefel und reinigt von den Dissoziationsprodukten durch fraktionierte Destillation. Dabei ist aber zu berücksichtigen[824]), daß der Dampf von Schwefelchlorür in der Nähe des Siedepunktes unter Atmosphärendruck schon teilweise dissoziiert ist. Man setzt also am besten nach dem Vorschlag von Beckmann[821]),[825]) vor dem Fraktionieren Schwefel zu, um die Dissoziation zurückzudrängen. Auch muß man bei der Darstellung die Gegenwart von Feuchtigkeit streng vermeiden, da sonst Sauerstoffverbindungen entstehen. Allgemein bildet sich Schwefelchlorür beim Erhitzen leicht dissoziierbarer Chloride mit Schwefel oder leicht dissoziierbarer Metallsulfide im Chlorstrom oder mit Phosphorpentachlorid. So stellte Berzelius die Verbindung aus Stannochlorid oder Mercurichlorid und Schwefel dar, Goldschmidt aus Phosphorpentachlorid und Schwefel. Andererseits entsteht Schwefelchlorür als Nebenprodukt bei der fabrikmäßigen Darstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff und Chlor[826]),[827])*) und bei der Umwandlung der Sulfide der Erdalkalimetalle im Chlorstrom in Chloride[828]). Schwefelchlorür entsteht ferner bei der Dissoziation von Phosphorsulfochlorid $PSCl_3$[829]) und bei der Zersetzung von Sulfurylchlorid durch Schwefelwasserstoff. Wichtig für die Auffassung der Konstitution von Schwefel-

*) Auch beim Erhitzen von Tetrachlorkohlenstoff mit Schwefel im Einschmelzrohr[830a]), [877]).

chlorür ist seine Entstehung bei der Behandlung von $SOCl_2$ mit Schwefel[830]) oder mit Phosphorsulfid[831]).

Schwefelchlorür ist bei gewöhnlicher Temperatur eine hellgelbe bis orangegelbe, ölartige Flüssigkeit von unangenehm erstickendem Geruch. Für die Dichte von flüssigem Schwefelchlorür liegen, abgesehen von den älteren Messungen von Dumas[820]), Marchand[832]) u. a., mehrere genaue Bestimmungen vor:

Beobachter	Temperatur	bez. auf Wasser von	Dichte
Costa[847])	18,3°	4°	1,6892
Kopp[833])	16,7°	0°	1,6802
. . . . . .	0°	0°	1,7055
Haagen[583])	20°	20°	1,6828
Thorpe[834])	7,8°	7,8°	1,69802
. . . . .	0°	4°	1,70941

Von diesen Bestimmungen wird man denen von Thorpe, die mit großer Sorgfalt ausgeführt sind, den Vorzug geben dürfen. Kopp und Thorpe[834]) haben auch die Ausdehnungskoeffizienten von Schwefelchlorür zwischen 0° und dem Siedepunkt gemessen. Setzt man das Volumen bei der Temperatur $v_t = v_0 (1 + At + Bt^2 + Ct^3)$, so ist nach

	A	B	C
Kopp[833])	$9591 \cdot 10^{-7}$	$-381{,}8_5 \cdot 10^{-10}$	$+7318{,}6 \cdot 10^{-12}$
Thorpe[834])	$9342{,}5 \cdot 10^{-7}$	$+4108{,}2 \cdot 10^{-10}$	$+4076{,}9 \cdot 10^{-12}$

Die beiden Formeln führen zu wenig verschiedenen Werten. Der wahre Ausdehnungskoeffizient bei 20° ergibt sich daraus zu 0,000968. Beim Siedepunkt (138°) wird die Dichte nach Kopp[833]) 1,480, nach Thorpe[834]) 1,4920, während Ramsay[835]) durch direkte Messung 1,4848 fand. Das Molekularvolumen von Schwefelchlorür beim Siedepunkt ist darnach 90,8, genau der Koppschen Regel folgend.

Der Dampfdruck von Schwefelchlorür beträgt nach Aten[836]) bei

	t = 20°	40°	60°	75°
ungefähr	p = 40	60	100	210 mm.

Abweichend davon geben Besson und Fournier[824]) den Dampfdruck des reinen S_2Cl_2 bei 59—60° zu 15 mm an.

Der Siedepunkt bei Atmosphärendruck ist 137,6°, als Mittelwert aus den zuverlässigsten (*) der im folgenden zusammengestellten Messungen:

Autor	Druck	Siedepunkt
Dumas[820])	1 Atm.	138°
Carius[831])	"	138—139°
Chevrier[837])	758 mm	136°
Hübner und Guérout[838])	"	136,5—137°
*Haagen[583])	761,4 mm	137,7°
Ogier[839])	1 Atm.	136°
Ramsay[835])	"	138°
*Thorpe[834])	760 mm	138,12°
*Pekar[334])	753,3 "	136,9°
Walden[840])	765 "	138°
Schlundt[848])	738 "	136,2°
*Besson und Fournier[824])	760 "	137,5°
Beckmann[821])	760 "	137—138°
Jaeger[840b])	760 "	138°

Die molekulare Verdampfungswärme beträgt nach Ogier[839]) 6650 cal. Daraus berechnet sich $\lambda/T_0 = 16{,}2$, während nach der Trouton-Nernstschen Regel

$$\lambda/T_0 = 9{,}5 \log T_0 - 0{,}007\,T_0 = 22{,}0$$

sein soll. Diese grobe Abweichung erklärt sich vielleicht durch die Dissoziationserscheinungen im Dampf von Schwefelchlorür, wenn man nicht annehmen will, daß Ogiers Messung unrichtig war.

Die Flüssigkeit erstarrt erst bei sehr tiefer Temperatur zu kristallinischem festem Schwefelchlorür, wobei aber leicht Unterkühlungserscheinungen auftreten. Der Schmelzpunkt liegt nach Ruff und Fischer[841]) bei -80^0, nach Beckmann[821]) bei -75^0 bis -76^0. Aus der von Beckmann mit Hilfe von Kampfer und Toluol bestimmten molaren Gefrierpunktserniedrigung $E = 53{,}6^0$ (auf 100 g bezogen, siehe S. 291) läßt sich nach der van't Hoff-Arrheniusschen Formel $E \doteq \frac{0{,}02\,T^2}{l}$ ein Orientierungswert für die Schmelzwärme l gewinnen, nämlich für die latente Schmelzwärme von 1 g Schwefelchlorür 14,5 cal und für die molare Schmelzwärme 1960 cal.

Die kritische Temperatur, die Schwefelchlorür haben würde, wenn es nicht dissoziierte, läßt sich aus der Oberflächenspannung berechnen. So finden Ramsay und Shields[842]) nach der Formel $\gamma(MV)^{2/3} = K(\vartheta_0 - d)$, wo $\vartheta_0 - d$ die Differenz zwischen der kritischen Temperatur und der Temperatur des Schnittpunkts der Tangente an die Kurve $\gamma(MV)^{2/3} = K\vartheta_0$ mit der Temperaturachse bedeutet, für die kritische Temperatur $\vartheta_0 = 391{,}3^0$, Pekar[334]) nach der analogen Formel von Eötvös 395^0, und Goldhammer[843]) erhält nach einer teilweise empirischen Formel den gleichen Wert wie Ramsay und Shields.

Für die mittlere spezifische Wärme zwischen $+5^0$ und 20^0 hat Regnault 0,204, zwischen $+12^0$ und 70^0 Ogier[839]) 0,220 gefunden.

Die Oberflächenspannung von Schwefelchlorür beträgt nach Ramsay und Shields[842]) (vgl. auch Pekar[334])):

	t	$15{,}5^0$	$46{,}3^0$	$78{,}3^0$	
Oberflächenspannung	γ	42,29	38,00	33,81	dyn/cm
Mol. Oberflächenenergie	$\gamma(MV)^{2/3}$	787,2	719,6	653,6	erg.

Später fand Jaeger[840b]) folgende Werte, die mit den eben angeführten übereinstimmen, aber ein noch größeres Temperaturintervall umfassen:

t	$0{,}0^0$	$50{,}1^0$	$75{,}0^0$	$105{,}4^0$	121,0
γ	45,4	38,0	34,6	31,2	29,4

Jaeger und Kahn[840c]) untersuchten den Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung in einem ausgedehnten Bereich.

Aus der molekularen Oberflächenenergie läßt sich das Molekulargewicht der Flüssigkeit und somit der Assoziationsgrad berechnen. Man findet[842]), [844]) 0,95 bis 1,04, somit im Mittel 1,0. Schwefelchlorür ist also nicht assoziiert.

Die optische Absorption ist im sichtbaren Teil des Spektrums sehr beträchtlich, die violette Wasserstofflinie wird vollständig, die grüne sehr stark absorbiert[583]). Im infraroten Gebiet hat Julius[845]) eine Reihe von Absorp-

tionsbanden bei den Wellenlängen 3,88, 6,45, 9,65, 11,8, 12,9, 14,05 und 16,2 μ gefunden. Die Durchlässigkeit für Wärmestrahlen ist nach Friedel[849]) verhältnismäßig bedeutend.

Schwefelchlorür gehört zu den am stärksten lichtbrechenden Flüssigkeiten. Die Brechungsexponenten betragen nach

Autor	Temperatur	bezogen auf Wellenlänge $H\alpha = 0{,}6563\ \mu$	bezogen auf Wellenlänge D	auf A der Cauchyschen Formel
Becquerel[846]) . . .	—		1,6460	
Haagen[583])	20^0	1,64368		
Costa[847])	$18{,}3^0$		1,65298	1,64449

Die Molekularrefraktion von Schwefelchlorür berechnet sich nach den Bestimmungen von Costa bezogen auf die D-Linie und die Lorenz-Lorentzsche Formel zu 29,4.

Im Ultraroten hat Marwin[847a]) die Abhängigkeit des Berechnungsexponenten von der Wellenlänge des benutzten Lichts bei $22{,}9^0$ gemessen und folgende Werte gefunden:

$\lambda\ (\mu)$	0,589	1,017	1,613	2,117	3,036	4,184	5,144	6,063	7,141
n	1,671	1,641	1,643	1,632	1,629	1,628	1,627	1,625	1,623
$\lambda\ (\mu)$	7,920	8,360	8,947	9,70	10,61	12,08	13,84	14,55	
n	1,622	1,621	1,619	1,616	1,614	1,609	1,600	1,593	

Die Dielektrizitätskonstante von Schwefelchlorür beträgt nach Schlundt[848]) (zweite Drudesche Methode für $\lambda = 84$) bei 22^0 4,8, nach Walden[840]) (Nernstsche Methode für $\lambda = \infty$) bei 12^0 5,3, bei 22^0 4,9. Entsprechend dieser kleinen Dielektrizitätskonstante ist auch das Ionisationsvermögen von Schwefelchlorür für darin aufgelöste Stoffe nur gering (siehe weiter unten).

Die elektromagnetische Rotation beträgt nach Becquerel[846]) bezogen auf die D-Linie und die des Schwefelkohlenstoffs als Einheit 0,984.

Für die Bildungswärme von Schwefelchlorür aus festem (rhombischem?) Schwefel und gasförmigem Chlor fand Ogier[839]) durch direkte Messung 17600 cal, Thomsen[891]) für die gleiche Reaktion

$$S_{2\,\text{rhomb.}} + Cl_{2\,\text{gasf.}} = S_2Cl_{2\,\text{gasf.}} + 14\,260\ \text{cal.}$$

Der Unterschied zwischen den beiden Messungen ist sehr beträchtlich; wenn auch Thomsens Wert den Vorzug verdient, so ist er doch nicht sehr sicher, weil er als Mittelwert von 12600 cal (bei großem Überschuß von festem Schwefel) und 15900 cal (bei Überschuß von Schwefelchlorür) abgeleitet wurde.

Molekulargröße. Daß dem Schwefelchlorür nicht die einfache Formel SCl, sondern die doppelte S_2Cl_2 zukommt, wird zunächst durch die Dampfdichte wahrscheinlich gemacht. Marchand[832]) fand für die Dampfdichte bezogen auf Luft 4,77, Dumas[820]) 4,70, der theoretische Wert für S_2Cl_2 wäre 4,66. Da nach Aronstein und Meihuizen[850]) und Aten[836]) der Dampf

von Schwefelchlorür schon beim Siedepunkt ein wenig dissoziiert (etwa zu 1—2 Proz.)*) ist, wäre eine Dampfdichte zu erwarten, die etwas kleiner ist als der theoretische Wert. Eine Bestätigung der Formel S_2Cl_2 geben die kryoskopischen Bestimmungen des Molekulargewichts (berechnet: 135,06).

Autor	Lösungsmittel	Mol.-Gew.
Raoult[851])	Essigsäure Ameisensäure	135 129
Raoult[851])	Benzol	135
Beckmann[851a])	Benzol	135
Beckmann[851a])	p-Xylol	135
Oddo und Tealdo[852]), . Oddo u. Mannessier[853])	Phosphoroxychlorid	135
Beckmann[854])	Brom	etwa 135

Ebullioskopisch fanden Oddo und Serra[855]), [955]) in Tetrachlorkohlenstoff und in Benzol zu hohe Werte (durchschnittlich 168), wahrscheinlich wegen der Flüchtigkeit des Lösungsmittels; dagegen Beckmann und Junker[856]) in chemisch gegen S_2Cl_2 indifferenten Lösungsmitteln annähernd normale Werte, nämlich in Phosgen (Kp. + 8,2°) 135, in Äthylchlorid (Kp. + 12,5°) 132, in flüssigem Schwefeldioxyd (Kp. — 10°) 143. Interessant ist, daß Beckmann[854]) auch in flüssigem Chlor ebullioskopisch annähernd normales Molekulargewicht für Schwefelchlorür fand, so daß also bei diesen Temperaturen (— 33°) die Anlagerung von Chlor nur äußerst langsam vor sich geht.

Schwefelchlorür mischt sich weitgehend oder in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, ferner mit flüssigem Schwefeldioxyd (Prinz[830])) und mit flüssigem Schwefelwasserstoff (Antony und Magri[857])); teilweise mischbar ist es mit Amylalkohol[858]). Schwefelchlorür ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel (s. S. 200) und löst Jod und Brom wahrscheinlich ohne Reaktion[837]),[859]). Es löst auch viele anorganische Salze, namentlich die Halogenide von Arsen, Antimon, Zinn, Cadmium, Kobalt, Quecksilber, ferner von organischen Verbindungen viele Kohlenwasserstoffe, Säuren und Ester, sowie namentlich die Salze der organischen Ammoniumbasen. Die Lösungen sind vielfach gefärbt.

Schwefelchlorür ist ein ausgesprochener Nichtleiter[860]),[861]),[859]). Entsprechend der kleinen Dielektrizitätskonstante ist auch das Ionisationsvermögen äußerst gering[861]). Die Lösungen von Jod und Brom darin leiten nicht[859]). Walden konnte für die Lösung von Tetraäthylammoniumjodid das Leitvermögen messen: er fand bei 25° für $v = 257$ $\mu = 0{,}115$, für $v = 770$ $\mu = 0{,}207$. Das Leitvermögen dieser Lösung ist also sehr gering, scheint aber mit zunehmender Konzentration etwas zu wachsen.

Beckmann[821]) benutzte Schwefelchlorür als Lösungsmittel für kryoskopische und für ebullioskopische Zwecke: er fand die molare Gefrierpunktserniedrigung (bestimmt mit Kampfer und Toluol) zu 5,36°, die molekulare Siedepunktserhöhung zu 5,02° (bez. auf 1000 g).

*) Aus der guten Übereinstimmung der unter verschiedenen Verhältnissen gefundenen Siedepunkte könnte man vielleicht schließen, daß diese Dissoziation gewöhnlich nur langsam erfolgt.

Chemisches Verhalten. Schwefelchlorür raucht an feuchter Luft. Es wird durch Wasser[831]) langsam zersetzt, und zwar wahrscheinlich primär nach dem Schema

$$S_2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HCl + H_2S + SO_2,$$

während Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in der wässerigen Lösung weiter reagieren, so daß sich Schwefel abscheidet und auch Thioschwefelsäure und Polythionsäuren entstehen. Diese Reaktion spricht für die Auffassung von Schwefelchlorür als Sulfothionylchlorid $SSCl_2$, d. h. als Thionylchlorid, in dem ein Sauerstoffatom durch Schwefel ersetzt ist.

Die Zersetzung von Schwefelchlorür durch Wasser ist neuerdings von Neumann und Fuchs[861a]) untersucht worden; sie stellten zunächst fest, daß die Zersetzung mit wenig Wasser sehr unvollständig, aber auch mit viel Wasser in der Kälte nie ganz vollständig verläuft, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Angew. g H_2O auf 1 g S_2Cl_2.	Umsetzung in %	Stärke der entstehenden HCl in %
625	93,7	0,074
300	93,7	1,554
6	85,0	7,41
2	75,0	19,4
1	64,8	32,2
0,5	43,5	Gesätt. — Es entweicht HCl

Bei diesen Versuchen wurde so lange geschüttelt, bis weitere Zersetzung nicht erfolgte. Die Ursache der unvollständigen Umsetzung ist z. T. der Einschluß von S_2Cl_2 im abgeschiedenen Schwefel, z. T. eine Art von Gleichgewichtserscheinung, indem stärkere Salzsäure etwas Schwefelchlorür unzersetzt aufnimmt.

Eine genaue Untersuchung der bei Anwendung von viel Wasser entstehenden Reaktionsprodukte hatte folgendes Ergebnis: Von 100 % in Form von S_2Cl_2 angewandtem Schwefel wurden wiedergefunden:

als abgeschiedener Schwefel	29,8 %
„ kolloidaler Schwefel	35,1 „
„ $H_2S_3O_6$	4,8 „
„ $H_2S_4O_6$	9,1 „
„ $H_2S_5O_6$	18,3 „
„ H_2SO_4	1,0 „
„ H_2SO_3	0,3 „
„ H_2S	0,6 „
	99,0 %

Die oben erwähnte Thioschwefelsäure kann nur intermediär auftreten, da sie in der stark sauren Lösung völlig zerfallen muß. Über den Mechanismus der Bildung der Polythionsäuren vgl. S. 548. (Vgl. Nachtrag.)

Der Sauerstoff der Luft wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf Schwefelchlorür nicht ein, hingegen werden Schwefelchlorürdämpfe bei Rotglut durch Sauerstoff rasch oxydiert unter Bildung von Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd[831]). Durch Wasserstoff wird Schwefelchlorür bei etwa 150°, besonders aber unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung zu Schwefel und Chlorwasserstoff reduziert.

Im übrigen wirkt Schwefelchlorür entsprechend dem beträchtlichen Dissoziationsdruck des Chlors stark chlorierend auf viele Metalloide und

Metalle; hiervon ist in der präparativen Chemie und in der Analyse viel Gebrauch gemacht worden. Interessant ist die Reaktion mit Phosphor. Phosphor ist in Schwefelchlorür etwas löslich; auf überschüssigen Phosphor gegossen, bildet Schwefelchlorür daraus Phosphortrichlorid und Phosphorsulfid; wenn Phosphor nicht im Überschuß vorhanden ist, entzieht er dem Schwefelchlorür nur das Chlor und einen Teil des Schwefels, bildet Phosphorsulfochlorid, und es bleibt freier Schwefel zurück[862],[863],[829].

Arsen[829] und Antimon[837],[864] werden schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung in Chloride übergeführt[862],[837],[829],[864], Aluminium beim Erwärmen (wobei sich möglicherweise eine kristallisierte Doppelverbindung des Chlorids mit Schwefelchlorür bildet[864]), ebenso Zinn, Quecksilber und (allerdings langsamer[862]) auch Eisen[865]). Silber, Kupfer und Zink werden erst bei Erwärmen, die Alkalimetalle, Magnesium, die Erdalkalimetalle, ferner Ni, Mn, Cr, Cd selbst bei 136^0 (Kp.) durch Schwefelchlorür nicht chloriert[864],[865]. Eisenlegierungen, wie das sonst chemisch sehr widerstandsfähige Ferrosilicium, werden durch Erwärmen mit Schwefelchlorür unter Bildung der Chloride und Sulfide angegriffen[865]. Auch auf die meisten Metalloxyde wirkt Schwefelchlorür bei höherer Temperatur (etwa 300^0 bis 400^0) chlorierend ein[830]. Matignon und Bourion[866],[867] haben auf diese Reaktion, die ziemlich glatt nach dem Schema:

$$2\,S_2Cl_2 + 2\,M^{II}O \rightarrow SO_2 + 2\,M^{II}Cl_2 + 3\,S$$

vor sich geht, ein bequemes Verfahren gegründet, die wasserfreien Chloride der meisten Metalle darzustellen. Auch viele Metallsalze, die nicht allzu schwer dissoziierbar sind, werden beim Erhitzen im Dampf von Schwefelchlorür in Chloride übergeführt. Nach Carius[831] geben Kaliumsulfat und Bleisulfat schon bei etwa 150^0 mit Schwefelchlorür die betreffenden Chloride und Sulfurylchlorid neben Schwefeldioxyd und Schwefel. Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur[868] und noch bei 100^0 [830] praktisch ohne Einwirkung auf Schwefelchlorür. Erhitzt man aber stärker, auf etwa 160^0—200^0, so erfolgt langsame Zersetzung zu Sulfurylchlorid und Schwefel[824]:

$$SO_2 + S_2Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2 + 2\,S.$$

Unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung geht diese Reaktion schon bei Zimmertemperatur vor sich, wobei auch (offenbar sekundär aus Sulfurylchlorid) Thionylchlorid entsteht. Schwefeltrioxyd gibt mit Schwefelchlorür, das vorher mit Chlor gesättigt wurde, Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ neben Thionylchlorid $SOCl_2$ [868] (s. weiter unten S. 304), Schwefelwasserstoff soll nach Rose[868a] Schwefelchlorür bei Zimmertemperatur unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzen (vgl. jedoch [804]); diese Reaktion bedarf noch einer Überprüfung. Auf die Sulfide von Arsen und Antimon[862],[864], auch von Quecksilber und Zinn[864], also offenbar auf leicht dissoziierbare Sulfide, wirkt Schwefelchlorür unter Abscheidung von Schwefel chlorierend ein.

Ammoniak reagiert heftig mit Schwefelchlorür[869],[864]; dabei entsteht Schwefelstickstoff[870] *) und Schwefel. Die Reaktion von S_2Cl_2 mit Schwefelstickstoff ist mehrfach untersucht worden[871], [872].

Durch Kaliumbromid wird Schwefelchlorür bei starkem Erhitzen in Schwefelbromür übergeführt[873], durch Kaliumjodid nach kurzem Erhitzen

*) Siehe auch dieses Handbuch III/3, S. 502.

in Schwefel und Jod zersetzt[873],[823]. Mit Kaliumsulfid bildet Schwefelchlorür Polythionate[910], während freies Chlor Bildung von Sulfat und Thiosulfat zur Folge hätte. Über die merkwürdige Reaktion mit Silbercyanid vgl. [874]. Schwefelchlorür ist ein wichtiges Reagens in der organischen Chemie: es wirkt auf organische Verbindungen teilweise heftig chlorierend, teilweise sulfurierend ein[875],[876],[877],[831],[878],[879],[880].

Interessant ist die Einwirkung von Schwefelchlorür auf Äthylalkohol[831],[881]. Dabei bildet sich nämlich neben Chloräthyl, Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd auch Thionylchlorid. Ähnlich verläuft die Reaktion mit Amylalkohol[858], während mit Methylalkohol kein Chlorsubstitutionsprodukt entsteht[882]. Auch Äther wird durch Schwefelchlorür, das sich darin zuerst löst, langsam zersetzt[820].

Strukturformel und Konstitution. Nach allen seinen Reaktionen ist nicht anzunehmen, daß Schwefelchlorür das Polymere einer etwaigen Verbindung SCl ist, vielmehr deutet namentlich die Bildungsweise aus Thionylchlorid und Phosphorsulfid[831], wie schon Carius hervorgehoben hat, darauf hin, daß Schwefelchlorür eine analoge Struktur hat wie Thionylchlorid $SOCl_2$, also als Sulfothionylchlorid $S^{II} = S^{IV}Cl_2$ aufzufassen wäre. So gekünstelt eine solche Strukturformel erscheinen mag, so sprechen doch viele Reaktionen[876] und auch die Analogie mit Schwefelstickstoff[870] dafür (vgl. allerdings [882],[830],[883],[880]).

Die wichtigste Anwendung von Schwefelchlorür ist die zur Vulkanisierung von Kautschuk, die seiner leichten Dissoziierbarkeit in Schwefel und Chlor und seinem beträchtlichen Lösungsvermögen für Schwefel zu danken ist (vgl. darüber [884]).

Außerdem findet „Chlorschwefel", wie der technische Name lautet, in der Technik Anwendung bei der Fabrikation von Tetrachlorkohlenstoff[827] und vielen anderen organischen Verbindungen. In der analytischen Chemie wird Schwefelchlorür häufig zum Aufschließen von Mineralien[885],[865], zur Trennung von flüchtigen und nichtflüchtigen Metallchloriden benützt, ferner in der präparativen anorganischen Chemie namentlich zur Darstellung wasserfreier Chloride[866],[867], in der organischen Chemie vielfach zur Chlorierung. Literatur darüber unter anderm bei [879], ferner [880],[886].

Andere Schwefelchloride. Leitet man in das gelbe Schwefelchlorür noch weiter Chlor ein, so wird dieses glatt aufgenommen, die Flüssigkeit wird immer dunkler gelb, schließlich bei einem Gehalt von etwa 68,9 Proz Chlor (wie er der Zusammensetzung einer Verbindung SCl_2 entspricht) rotbraun bis granatfarben. Aber hier bleibt die Aufnahme von Chlor keineswegs stehen: die Flüssigkeit nimmt, namentlich wenn für Abkühlung gesorgt ist, weitere Mengen Chlor auf, die Beweglichkeit wird größer, die Farbe etwas heller, aber ohne daß sich die Bildung des Schwefeltetrachlorids SCl_4 durch andere Anzeichen verraten würde.

Die Frage, ob außer dem Schwefelchlorür auch das Dichlorid SCl_2 und das Tetrachlorid SCl_4 existieren, blieb sehr lange strittig. Dumas[820] und nachher Soubeiran[869] haben (1838) das Schwefeldichlorid auf Grund des auffälligen Farbenwechsels der Lösung als chemische Verbindung angesprochen, trotzdem es weder ihnen noch bis anfangs dieses Jahrhunderts einem anderen Forscher gelungen war, durch Einleiten von Chlor in Schwefelchlorür Präparate von konstantem Siedepunkt zu erhalten. Vielmehr stieg beim Versuch, die Substanz zu rektifizieren, der Siedepunkt gleichmäßig von 50° bei den Versuchen von Dumas bis 70°, bei denen der anderen Forscher[874],[864] bis auf 138° (wobei Schwefelchlorür übergeht).

Dumas[820]) fand allerdings die Dampfdichte der Flüssigkeit zu 3,71, Marchand[832]) zu 3,86, also wenig höher als den für SCl_2 berechneten Wert (3,56), aber dieser Umstand beweist nicht die Existenz einer Verbindung SCl_2, weil ein äquimolekulares Gemenge $S_2Cl_2+Cl_2$ die gleiche Dampfdichte ergeben würde. Isambert[887]) untersuchte die Dampfdrucke einer Flüssigkeit von der ursprünglichen Zusammensetzung SCl_2, aus der er immer wieder eine kleine Menge Chlor verdampfte; da die so erhaltene Dampftensionskurve eine stetige Abnahme zeigte und kein Bereich konstanter Tension vorhanden war, folgerte er, daß in der Flüssigkeit außer Schwefelchlorür keine andere Verbindung vorhanden war. Nach unseren heutigen Anschauungen ist dieser Schluß nicht bindend, da sich diese zwei Verbindungen ja mischen und somit ein System von zwei Komponenten und zwei Phasen bilden könnten, für das der Dampfdruck nicht konstant wäre. Ebensowenig zwingend sind aber die entgegengesetzten Schlußfolgerungen, zu denen Hübner und Guérout[838]) und Dalziel und Thorpe[888]) kamen; als sie in gekühltes Schwefelchlorür Chlor einleiteten und den Überschuß des Chlors durch ein trockenes indifferentes Gas entfernten, hinterblieb eine Flüssigkeit von der annähernden Zusammensetzung SCl_2, wodurch sie die Existenz dieser Verbindung als erwiesen betrachteten. Costa[847]) hat diesen Befund dahin bestätigt, daß er für die zurückbleibende Flüssigkeit kryoskopisch in Eisessig und in Benzol das Molekulargewicht 104 (berechnet für SCl_2 : 103) fand. Selbst wenn diese Versuche genau zutreffen, ist damit erst gezeigt, daß unter Temperatur-Druck-Bedingungen, die singulär und zufällig sein können, bei einem ungefähren Cl-Gehalt von 69 Proz. die Zusammensetzung von Flüssigkeit und Dampf der Schwefel-Chlor-Gemische nahezu gleich wird; aber für die Annahme einer Verbindung wäre der Nachweis eines Existenzbereiches notwendig gewesen. Die kryoskopischen Versuche Costas wiederum erlauben nur die mittlere Größe der Molekeln zu berechnen; es würde aber, wie Ruff richtig beanstandete, eine Lösung von Cl in S_2Cl_2 oder eine Lösung von SCl_4 in S_2Cl_2 die gleiche Molekelzahl in Benzollösung, also dieselbe Gefrierpunktserniedrigung ergeben, wie sie Costa erhielt.

Ebensowenig beweisend für die Existenz von Schwefeldichlorid waren die rein chemischen Gründe, wie sie unter anderen Guthrie[878]) anführte, der aus der braunen Flüssigkeit von einem SCl_2 entsprechenden Chlorgehalt mit Äthylen und Amylen Verbindungen $C_2H_4 \cdot SCl_2$ und $C_5H_{10} \cdot SCl_2$ darstellte.

Für die Existenz von Schwefeltetrachlorid andererseits sprach außer der Farbenänderung in der Nähe dieser Zusammensetzung die Tatsache, daß sich bei starker Abkühlung der Schwefel-Chlorgemische von etwa 80 Proz. Chlorgehalt ein festes Produkt von annähernd der Zusammensetzung SCl_4 ausschied, das freilich schon bei niedriger Temperatur glatt dissoziierte; ferner gelang es, mehrere stabile Doppelverbindungen von der allgemeinen Formel $RCl_n \cdot SCl_4$ darzustellen, worin $R = J$, Sb^V, Ti, Sn^{IV}, Fe^{III} bedeuten (s. weiter unten). Das macht die Verbindung SCl_4 wahrscheinlich, ohne ihr Vorhandensein zu beweisen. Noch weniger beweiskräftig waren die Spekulationen, die Carius[831]) an das Verhalten der Flüssigkeiten von der Zusammensetzung SCl_4 gegen Sulfate, Alkohol und gegen Benzoësäure, und Michaelis[868]) an die Reaktion mit SO_3 knüpften.

Gelöst wurde die Frage nach der Existenz höherer Schwefelchloride erst, nachdem Ruff und Fischer[889]),[890]) wichtige Unterlagen geliefert hatten, durch eine Arbeit von Aten[836]), der das System Schwefel—Chlor mit allen

physikalisch-chemischen Hilfsmitteln eingehend untersuchte, und durch das experimentelle Geschick Beckmanns[821]), dem es auch gelang, Schwefeldichlorid rein darzustellen. Die Verhältnisse werden dadurch verwickelt, daß die SCl-Verbindungen alle unbeständig sind. Schon Schwefelchlorür ist beim Siedepunkt zum Teil dissoziiert, das Dichlorid ist schon bei Zimmertemperatur als Flüssigkeit zum großen Teil in Schwefelchlorür und Chlor gespalten, während das Schwefeltetrachlorid nur als fester Körper bei — 30° und nur in annähernd reinem Zustand darstellbar ist, bei geringer Temperaturerhöhung aber sofort zerfällt. Dadurch gelangten Michaelis[868]) wie auch Ruff und Fischer zu irrigen Schlußfolgerungen.

Aten zeigte zunächst theoretisch, welchen Verlauf die Kurven für die Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit bei einer stark dissoziierenden Substanz nehmen müssen. Die folgende Tabelle gibt nach seinen Bestimmungen die Tensionen der Gemische von Schwefelchlorür und Chlor als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit an:

Atomproz. S in der Flüsssigkeit	Dampfdruck in mm Hg					
	— 20°	0°	20°	40°	60°	75°
0,0*)	1400	2780	5030	7740	14140	23900
25,5	480	950	1730	—	—	—
29,9	350	500	970	1680	—	—
32,5	120	250	550	1100	1950	—
34,6	90	200	400	—	—	—
39,8	40	100	200	390	740	1440
49,7	—	—	40	60	100	210

Zeichnet man eine entsprechende Kurvenschar, so zeigen die für niedrige Temperaturen geltenden Kurven alle in der Nähe der Zusammensetzung SCl_2 eine Art Knickpunkt: nach der Seite des Chlors zu sind sie von da ab nach unten konkav, zur Seite des Schwefelchlorürs hin konvex. Für eine Temperatur, 0° C, bestimmte Aten dann die Zusammensetzung des Dampfes als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit, indem er sorgfältig beachtete, bei der Analyse nur so wenig Dampf wegzunehmen, daß das Gleichgewicht dadurch kaum gestört werden kann. Die folgende Tabelle zeigt, daß bei dieser Temperatur der Dampf von Flüssigkeiten bis zu 25 Proz. S-Gehalt fast aus reinem Chlor besteht, dann aber mit dem S-Gehalt der Flüssigkeit stark zunimmt.

für 0°: Atom Proz. S des Dampfes	der Fl.
4,7	28,7
21,6	34,9
29,8	39,9
30,4	41,6
32,3	43,0
33,3	45,2

Daraus und aus der bekannten Dampfdruckkurve für die Flüssigkeit läßt sich nun auch die Druck-Zusammensetzungs-Kurve für den Dampf bei dieser

*) Tension reinen Chlors nach Knietsch.

Temperatur konstruieren. Fig. 7 zeigt, daß die px-Kurve für den Dampf eine deutliche Ausbuchtung in der Nähe von 30 Proz. S aufweist, ein deutlicher Hinweis auf die Existenz von Schwefeldichlorid. Eine Andeutung von Schwefeltetrachlorid (18 Proz. S) ließe sich aber nur mit Mühe aus dem Verlauf der Kurve herauslesen.

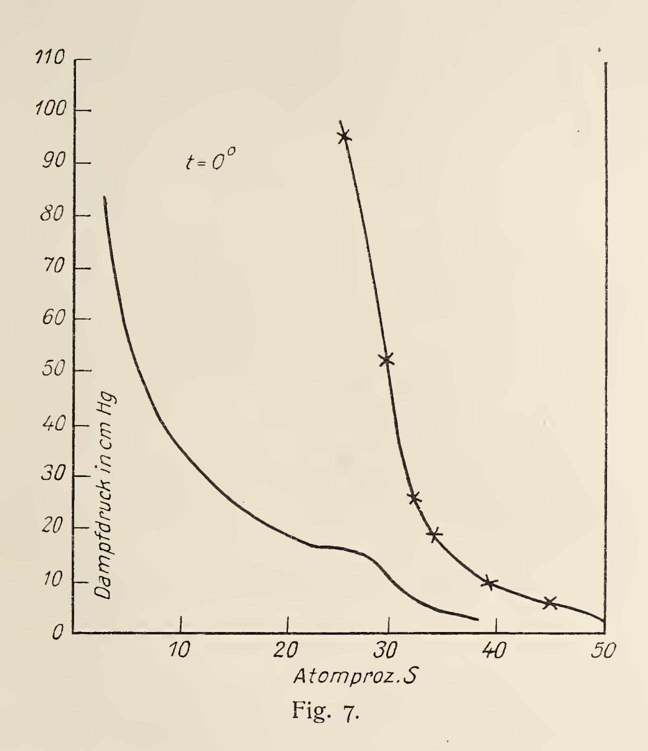


Fig. 7.

Noch interessanter sind die Siedepunkts-Kurven, die Aten[836]) für alle Gemische zwischen S und Chlor aufnahm (Fig. 8). Sie verlaufen völlig verschieden, wenn man die Mischungen von Schwefelchlorür und Chlor rasch, solange sie noch hellgelb sind, untersucht (in der Figur gestrichelt), oder wenn man ältere, schon rotbraune Mischungen untersucht, in denen sich also die Verbindung SCl_2 schon gebildet hat. Kurven 4 und 6 geben die Siedepunkte als Funktion der Dampfzusammensetzung, 3 und 5 als Funktion der Zusammensetzung der Flüssigkeit (Fig. 8).

Das Diagramm zeigt sofort, daß Schwefelchlorür beim Siedepunkt teilweise (wenn auch nur wenig) dissoziiert ist, denn sonst müßte der Knickpunkt hier ganz scharf sein, und bei einer undissoziierten Verbindung würden die Kurven ganz zusammenfallen. Aus der großen Annäherung beider Kurven bei etwa 32 Proz. S läßt sich mit Sicherheit auf die Existenz einer bei ihrem Siedepunkt ziemlich vollständig dissoziierten Verbindung SCl_2, also auf die Existenz des Schwefeldichlorids schließen. Nicht unmöglich erscheint nach dem Diagramm die Existenz der Verbindung Schwefeltetrachlorid SCl_4, obzwar die Andeutung derselben nur sehr schwach ist.

Dagegen ergibt sich die Existenz von SCl_4 mit ziemlicher Sicherheit aus der Schmelzpunktskurve, die Ruff und Fischer[890]), sowie Aten und Beckmann untersucht haben (s. die Tabelle und Fig. 9). Die stark abweichen-

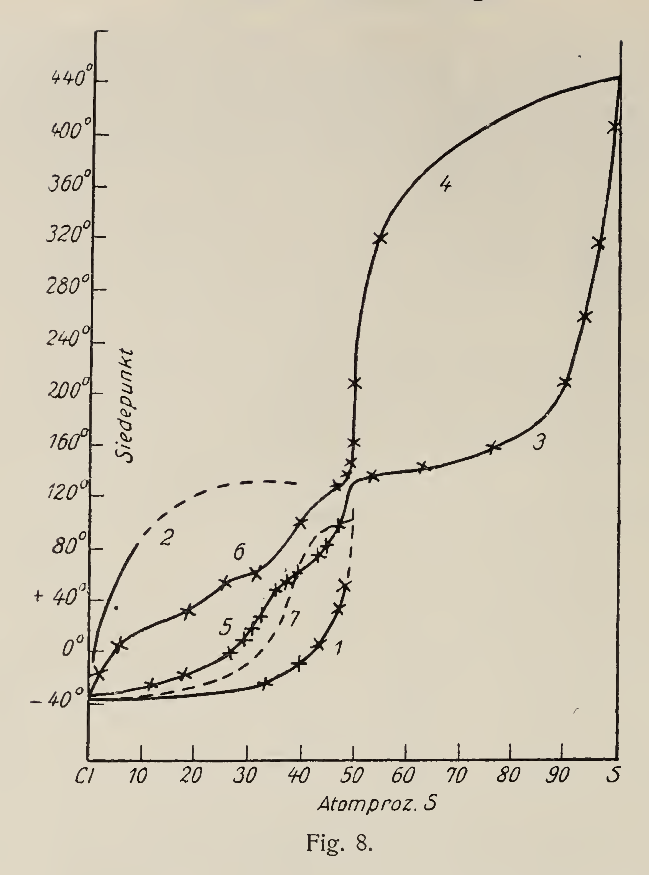


Fig. 8.

den Werte von Beckmann (wohl wegen Unzuverlässigkeit des von ihm verwendeten Pentanthermometers) sind in dem Diagramm nicht berücksichtigt; darin ist II die Kurve für die frischbereiteten (nicht SCl_2-haltigen Gemische) von S_2Cl_2 und Chlor, III die Kurve für die älteren Gemische.

Atomproz. S	Schmelzpunkte		Anfangs	End-
	Ruff und Fischer	Aten	Schmelzpunkt Beckmann	
7,7	— 38⁰	—	—	—
9,1	— 39⁰	—	—	—
12,7	— 34⁰	—	—	—
16,7	— 31,5⁰	—	—	—
20,0	—	— 30⁰	—	—
21,6	— 30,5⁰	—	—	—
22,9	— 35⁰	—	—	—
31,6	— 56⁰	—	— 78⁰	— 54⁰
33,7	—	— 65⁰	— 115⁰	— 60⁰
34,0	— 64⁰	—	—	—
35,7	— 69⁰	—	—	—
36,3	—	—	— 111⁰	— 61⁰
42,6	— 113⁰	—	— 95⁰	— 62⁰
45,3	—	— 90⁰	— 84⁰	— 66⁰
47,4	—	— 85⁰	— 75⁰	— 75⁰
48,6	— 82,5⁰	— 82,5⁰	—	—
50,0	— 80⁰	—	—	—
51,1	— 81,5⁰	—	—	—

Die Schmelzkurve I zwischen Schwefel und Schwefelchlorür S_2Cl_2 verläuft normal*) und hat oberhalb 96⁰ entsprechend den zwei Schwefelmodifikationen zwei Äste. Die Schmelzkurve zwischen S_2Cl_2 und Chlor zeigt zwei Maxima, die den Verbindungen S_2Cl_2 (Schmelzpunkt —80⁰) und SCl_4 (—30⁰) entsprechen; längs der Kurve III scheidet sich, wie Ruff nach seinen Analysen angibt, festes Schwefeltetrachlorid ab. Auf diese Analysen stützt sich auch die Behauptung der Existenz von Schwefeltetrachlorid viel mehr als auf die recht schwachen Anzeichen in den Kurven für die gasförmige

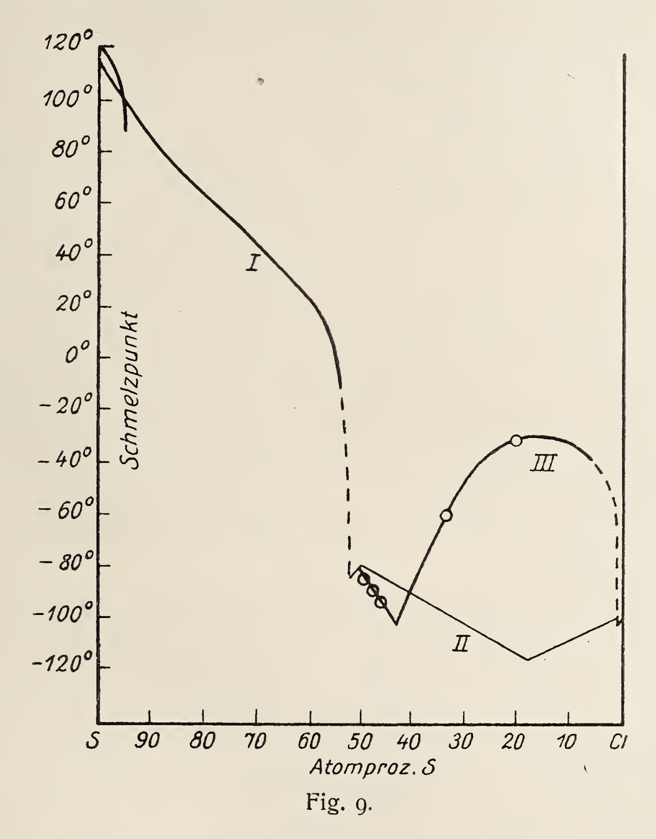


Fig. 9.

Phase. Scheidet sich Schwefeltetrachlorid als feste Phase aus, so muß die Flüssigkeit auch SCl_4 enthalten. Bei —113⁰ scheidet sich ein amorph erstarrendes eutektisches Gemisch von 40 Proz. S aus (nach Ruff nur aus

*) Trotz dieses Verlaufs der Schmelzkurve kann die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen werden, daß ein schwefelreicheres Chlorid als Schwefelchlorür bestehen könnte. Wenigstens würde das die Möglichkeit geben, gewisse Unregelmäßigkeiten (Zeitphänomene), die Aten für die Löslichkeit von Schwefel in Schwefelchlorür fand, und die Tatsache zu erklären, daß Beckmann[854]) ebullioskopisch in Schwefelchlorür als Lösungsmittel fand, daß das Schwefelmolekül nicht nur bis S_2, sondern bis S aufgespalten wird. Für die Existenz schwefelreicherer Chloride (Polythiochloride) spricht der Befund der Analyse von mit Schwefelchlorür vulkanisiertem Kautschuk, in dem mehr Schwefel gefunden wird, als dem Verhältnis Cl : S entspricht. Aus dieser Tatsache, die auch durch Messungen der Gefrierpunktserniedrigungen von $S_2Cl_2 + S$ in Bromoform bestätigt wird, schließen Bruni und Amadori[878b]) auf eine Verbindung S_4Cl_2. (Vgl. Nachtrag.)

$SCl_2 + SCl_4$ bestehend). Eine weitere S-Cl-Verbindung von nur etwa 7,5 Proz. S-Gehalt wollten Ruff und Fischer aus der Schmelzkurve für hohe Chlorgehalte ableiten, doch finden andere Forscher keine Anzeichen für eine solche recht unwahrscheinliche Verbindung.

Schwefeldichlorid, SCl_2. Wie erwähnt, nimmt Schwefelchlorür glatt Chlor auf, und diese mehr oder weniger unreinen braunen Gemische wurden früher vielfach als Schwefeldichlorid beschrieben (z. B. von Davy, Dumas[820]), Gutrie[878])) und auch als solches in den Handel gebracht. Erst Beckmann gelang es, aus diesen Gemischen durch fraktionierte Destillation bei sehr geringem Druck Schwefeldichlorid als reine oder doch nahezu reine Verbindung von scharfem konstantem Siedepunkt darzustellen. Man leitet in auf -15^0 gekühltes Schwefelchlorür Chlor solange ein, bis die theoretische Gewichtszunahme erreicht ist. Noch besser ist es, in einem Glasrohr, in dem sich Schwefelchlorür befindet, flüssiges Chlor zu kondensieren und nach dem Zuschmelzen das Rohr auf gewöhnliche Temperatur zu bringen. Unter dem Überdruck tritt dann rasch die Bildung des granatroten Schwefeldichlorids ein, das man durch sehr vorsichtige fraktionierte Destillation (hier bewährt sich das Heizen vom Innern der Flüssigkeit mit elektrisch erhitztem Platindraht) bei sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit unter einem Druck von wenigen Millimetern weiter reinigt. Auf chemischem Wege wiesen Bergmann und Bloch[878a]) das Bestehen dieser Verbindung durch Bildung der Trisulfide von Benzoësäure und Anissäure infolge Einwirkung von Schwefeldichlorid auf die Kaliumsalze der geschwefelten Carbonsäuren nach. An Stelle des Trisulfids der Benzoësäure wäre die Entstehung von Benzoyltetrasulfid und Benzoyldisulfid zu erwarten, wenn SCl_2 kein einheitlicher Körper, sondern eine Lösung von Chlor oder von Chlor und Schwefeltetrachlorid in Schwefelchlorür wäre.

Schwefeldichlorid ist eine granatrote Flüssigkeit vom Siedepunkt $+59^0$; unter 110 mm Druck siedet es bei 22^0, unter 4 mm Druck bei -24^0 [821]). Die Dichte beträgt bei 15^0 auf Wasser von 4^0 bezogen 1,622, bei 19^0 auf Wasser von 19^0 bezogen 1,609. (Dumas fand den Siedepunkt $+64^0$, die Dichte 1,620, hatte also offenbar ein viel reineres Produkt in Händen als die späteren Beobachter außer Beckmann, z. B. Costa[847]). Die Lichtbrechung hat Costa[847]) für ein offenbar ziemlich unreines Präparat gemessen und bei $15{,}4^0$ für die rote Wasserstofflinie H_α $n = 1{,}572$, für die Natriumlinie $n_D = 1{,}578$ gefunden (was einer Molekularrefraktion $MR_D = 20{,}75$ entsprechen würde). Becquerel[846]) fand für wahrscheinlich gleichfalls mit Chlor gemengtes Schwefeldichlorid $n_D = 1{,}619$. Diese Zahlen sind sehr unsicher, jedenfalls ist das Brechungsvermögen kleiner, die Dispersion kleiner als für Schwefelmonochlorid, was durch die Messungen von Martens[846a]) bestätigt wird, der für die Linie 0,486 μ $n = 1{,}566$ und für 0,535 μ $n = 1{,}560$ fand. Auch für die elektromagnetische Rotation von Schwefeldichlorid fand Becquerel einen wesentlich kleineren Wert als bei S_2Cl_2.

Eigentümlich sind die Erstarrungserscheinungen: Erst bei -80^0 tritt nach Beckmann[821]) pulverige Trübung auf, ohne daß aber die Masse völlig fest wird: das geschieht erst bei -88^0, wobei eine talgartige orangegelbe amorphe Masse erhalten wird. Wird die Flüssigkeit nicht geimpft, so tritt sehr starke Unterkühlung ein, und daher erklären sich frühere Angaben, wonach selbst bei -130^0 kein Erstarren eintrat. Beim Erhitzen der erstarrten

Verbindung beginnt bei —78° das Auftauen: aber erst bei —54° ist alles geschmolzen. Diese eigentümlichen Erscheinungen, die Beckmann auf Polymerisation zurückführen will, verdienen jedenfalls ein eingehenderes Studium.

Die Bestimmungen der Dampfdichte sind bei dieser so unstabilen Verbindung nicht imstande, die Molekulargröße von Schwefeldichlorid zu definieren. Kryoskopisch fand Costa[817]) an ziemlich unreinen Präparaten, die sicherlich auch die Dissoziationsprodukte enthielten, in Benzol und Eisessig etwa 104 (theoretischer Wert: 103), Oddo in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff annähernd 103 für die annähernd gereinigte Substanz, Beckmann in Benzol 110, in Paraxylol 108, in Äthylenbromid 111, in Eisessig 106[854]), also durchweg sehr nahe normales Molekulargewicht. Ebullioskopisch in Lösungsmitteln von niedrigem Siedepunkt fanden allerdings Beckmann und Junker[856]) in Phosgen 147, in Äthylchlorid 130, in flüssigem Schwefeldioxyd 226. Diese letzten Zahlen lassen aber Schlußfolgerungen kaum zu, weil die Möglichkeit vorliegt, daß sich Dämpfe des Dichlorids mit dem Lösungsmittel verflüchtigen.

Alle diese osmotischen Bestimmungen des Mol-Gew. geben, wie oben erörtert, keinen Beweis für die wirkliche Existenz des Schwefeldichlorids. Daß aber auch durch osmotische Versuche tatsächlich weitere entscheidende Beweise für die Existenz des Schwefeldichlorids als chemische Verbindung erbracht werden können, zeigte Beckmann, indem es ihm gelang, einerseits ebullioskopisch in flüssigem Chlor, anderseits kryoskopisch in Schwefelchlorür als Lösungsmittel das Molekulargewicht von Schwefeldichlorid zu bestimmen. Während z. B. ein Gemisch von $S_2Cl_2 + Cl_2$ in anderen Lösungsmitteln dieselbe Anzahl von aktiven Molekeln anzeigen würde, wie $2\,SCl_2$, wäre dies in den Lösungsmitteln Chlor oder Schwefelchlorür nicht mehr der Fall. Vielmehr wären dann im Falle der Verbindung 2, im Falle des Gemisches nur 1 aktive Molekel für die Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung maßgebend. Tatsächlich fand nun Beckmann für Schwefeldichlorid in Chlor und in Schwefelchlorür das normale Molekulargewicht, und damit ist die Existenz der Verbindung SCl_2 endgültig bewiesen.

Schwefeldichlorid dissoziiert schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Teil in Schwefelchlorür und Chlor, das sich durch die grünliche Färbung der Luft über Schwefeldichloridpräparaten zu erkennen gibt. Nach Marchand[832]) soll diese Dissoziation durch Sonnenlicht noch beschleunigt werden. Die umgekehrte Reaktion, die Bildung von Schwefeldichlorid durch Anlagerung von Chlor an Schwefelchlorür,. geht nicht sehr rasch, sondern bei —20° äußerst langsam, bei Zimmertemperatur mit gut meßbarer Geschwindigkeit vor sich, wie sich schon aus der Farbänderung erkennen läßt (siehe S. 294). Aten und Beckmann haben unabhängig voneinander kinetische Versuche über die Reaktion $S_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,SCl_2$ angestellt. Sie erfolgt langsam unter merklicher Volumenveränderung, läßt sich daher dilatometrisch verfolgen. Interessant ist, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei Beginn der Reaktion klein ist, aber dann stark zunimmt. Man könnte an eine Autokatalyse durch das Schwefeldichlorid denken, aber Atens Versuche weisen vielmehr darauf hin, daß das (durch eine Nebenreaktion entstehende?) Schwefeltetrachlorid auf die obige Reaktion katalysierend, also als Chlorüberträger wirkt. Ebenso beschleunigen Zusätze von JCl_3 oder von $SnCl_4$ den Ablauf der Reaktion, während Zusatz von PCl_5 stark verzögernd wirkt: erst nach

einigen Tagen tritt die granatrote Farbe des Dichlorids auf. (Vielleicht wegen Entziehung der letzten Spuren Wasser?).

Das chemische Verhalten des Schwefeldichlorids entspricht im allgemeinen, wie nach seiner Instabilität zu erwarten, demjenigen eines Gemisches von Schwefelchlorür und Chlor.

Die Wärmeentwicklung beim Lösen von Chlor in Schwefelchlorür ist nur gering[891]) und würde für sich allein den Schluß auf die Bildung einer Verbindung nicht zulassen. Die Bildungswärme aus Schwefelchlorür und gasförmigem Chlor beträgt nach Ogier[839]) 5800 cal.

Schwefeltetrachlorid, SCl_4, ist eine äußerst instabile Verbindung, die sich nur in festem Zustand im Einschmelzrohr aufbewahren läßt. Die von Michaelis[893]), [868]) als Schwefeltetrachlorid angesprochene Substanz war ein Schwefelchlorür-Schwefeldichlorid-Chlor-Gemisch. Annähernd rein konnte erst Ruff[892]) das Schwefeltetrachlorid darstellen, indem er die berechneten Mengen Schwefelchlorür und flüssiges Chlor im geschlossenen Rohr bei niedriger Temperatur geraume Zeit aufeinander einwirken ließ. Beckmann empfahl, das noch beigemengte Schwefeldichlorid durch Zentrifugieren zu entfernen. Über die Darstellung aus SO_2 und $COCl_2$ siehe das Patent der chemischen Fabrik Buckau Nr. 284935 (1914/15). Der Schmelzpunkt der weißgelben kristallinischen Substanz, die man nur durch starkes Unterkühlen erhält, liegt nach Ruff und Fischer[890]) bei $-30{,}7^0$ (unscharf), nach Beckmann[821]) zwischen -20^0 und -30^0. Genau läßt er sich nicht leicht bestimmen, weil der Dissoziationsdruck schon beim Schmelzpunkt größer ist als eine Atmosphäre. Bei Zimmertemperatur ist die Dissoziation $SCl_4 \rightarrow SCl_2 + Cl_2$ schon vollständig, der Dissoziationsdruck der festen Substanz sehr bedeutend. Wahrscheinlich haben auch Ruff und Beckmann noch nicht ganz reines Schwefeltetrachlorid in Händen gehabt; die physikalischen Eigenschaften sind daher nur ungefähr bestimmt worden.

Mit Wasser zerfällt Schwefeltetrachlorid vollständig unter Bildung von Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff.

Charakteristisch für Schwefeltetrachlorid ist, daß es mit einer Reihe von Halogensalzen verhältnismäßig stabile, zum Teil wohl charakterisierte Doppelverbindungen bildet, die sämtlich durch Wasser sehr rasch zersetzt werden.

Viele Doppelverbindungen sind in reinem oder annähernd reinem Zustand dargestellt worden, wie die Tab. S. 303 zeigt.

Thionylchlorid, $SOCl_2$, ist als das Dichlorid der — nur in wässeriger Lösung bekannten — Schwefligen Säure $SO(OH)_2$ aufzufassen. Das Schwefligsäuremonochlorhydrin $SO(OH)Cl$ ist nicht bekannt. Dieser Strukturformel gemäß entsteht Thionylchlorid am einfachsten aus Schwefeldioxyd mit Phosphorpentachlorid $SO_2 + PCl_5 \rightarrow POCl_3 + SOCl_2$. Auf diesem Wege hat auch der Entdecker des Thionylchlorids Schiff[939]) die Flüssigkeit dargestellt*). Allgemein erhält man Thionylchlorid auch bei der Einwirkung von Phosphorchloriden[910]), [951]) oder nach dem Vorschlag von Carius[831]) von Phosphoroxychlorid auf Sulfite (am einfachsten Calciumsulfit) oder Thiosulfate. Doch liefern diese Verfahren unreines Thionylchlorid, das sich auch durch fraktionierte Destillation nur sehr schwer reinigen läßt, weil es oft $PSCl_3$ enthält (s. weiter unten). Wurtz[912]) hat Thionylchlorid durch Synthese aus Chlor-

*) Es ist möglich, daß schon vorher Persoz[945]) unreines Thionylchlorid in Händen hatte, da er gleichfalls diese Reaktion studierte.

Doppelverbindungen von Schwefeltetrachlorid mit Chloriden und Fluoriden.

Beobachter	Formel	Darstellung	Farbe und Kristallform	Chemisches Verhalten	Lösungsmittel	Schmelzpunkt	Anmerkung
Ruff[892]), Rose, Casselmann[894])	$SnCl_4 \cdot SCl_4$	direkte Vereinigung oder aus $SnS_2 + Cl$	gelbe prismatische Kristalle	Dissoziation bei 40° vollständig, raucht an der Luft	leicht lösl. in Äther	37°	Casselmann gab als Formel $SnCl_4 \cdot 2\,SCl_4$
Ruff[892])	$SbCl_5 \cdot SCl_4$	SCl_4 zur Lösung von $SbCl_5$ in $SOCl_2$	weiße nadelförmige Kristalle	mit Wasser heftige Zersetzung	—	125°	—
Rose, Weber[895]), Ruff[892]), Bourion u. u. Matignon[898])	$TiCl_4 \cdot SCl_4$	Cl auf Gemenge von $TiCl_4$ und SCl_2; besser SCl_4 zur Lösung von $TiCl_4$ in $SOCl_2$	feine gelbe Nadeln	mit Wasser sehr heftige Zersetzung, sehr hygroskopisch	lösl. in $CHCl_3$	63°	Weber gab die falsche Formel $2\,TiCl_4 \cdot SCl_4$ an
Ruff u. Einbeck[892])	$FeCl_3 \cdot SCl_4$	SCl_4 zur Lösung von $FeCl_3$ in $POCl_3$	gelber kristallinischer Niederschlag	dissoziiert sehr leicht	—	—	—
Ruff[897]),[892]), Weber[710]), Bourion u. Matignon[898])	$AlCl_3 \cdot SCl_4$	$AlCl_3 + SCl_2$ (im Cl-Strom)	gelbe Kristalle (feine Nadeln)	dissoziiert schon bei Zimmertemperatur	—	100° (?)	—
Weber[941])	$JCl_3 \cdot 2\,SCl_4$ (?)	Chlorjod mit CS_2	orangerote prismatische Kristalle	mit Wasser heftige Zersetzung	—	—	konnte von Ruff nicht erhalten werden!
Jaillard[896]), Ruff u. Fischer[890])	$2\,JCl_3 \cdot SCl_4$	Cl in verd. Lsg. von JCl_3 in SCl_4	gelbe Kristalle	dissoziiert sehr leicht	lösl. in $CHCl_3$ Äther	45° (?)	—
Ruff u. Thiel[816])	$2\,AsF_3 \cdot SCl_4$	Zusammenschmelzen im Einschmelzrohr	gelbe krist. Masse	sehr leicht zersetzlich	—	—	—
Lindet[900])	$AuCl_3 \cdot SCl_4$	Aus SCl_4 mit Au im Cl-Strom	Kristalle, gelb (?)	sehr hygroskopisch; dissoziiert bei Zimmertemperatur	—	—	—

monoxyd Cl_2O und Schwefel (der um die Heftigkeit der Reaktion zu vermindern, in stark gekühltem Schwefelchlorür oder Schwefelkohlenstoff gelöst war), erhalten. Es entsteht auch aus Sulfurylchlorid bei der Behandlung mit PCl_3 oder PCl_5 (Michaelis[951]) und bei der freiwilligen Zersetzung von $S_2O_3Cl_4$ (Michaelis und Mathias[938]), ferner neben anderen Produkten bei der Einwirkung von Schwefelchlorid auf Alkohol (Carius[882], [858], [831]); wahrscheinlich sekundär (aus primär gebildetem Sulfurylchlorid) entsteht es bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Schwefelchlorür und Schwefeldioxyd[824]).

Zur Darstellung benutzt man aber vorzugsweise die von Michaelis und Schifferdecker[893]) (vgl. [940])) gefundene Reaktion, wonach Schwefeldichlorid durch Schwefeltrioxyd oxydiert wird, nach dem Schema: $SCl_2 + SO_3 \rightarrow SOCl_2 + SO_2$, wobei aber das entstehende Thionylchlorid durch Pyrosulfurylchlorid verunreinigt ist. Man trennt davon durch fraktionierte Destillation.

Für die technische Darstellung hat die Verwendung von Schwefeldichlorid, oder dem der Formel SCl_2 entsprechenden Schwefelchlorür-Chlor-Gemisch den Nachteil, daß durch das entstehende Schwefeldioxyd beträchtliche Mengen Chlor mit fortgeführt werden und so verloren gehen. Man vermeidet das, indem man entweder nach dem Vorschlag Majerts[943]) stark abkühlt oder unter Druck arbeitet oder besser nach dem Verfahren der Fabrik Griesheim statt Schwefeldichlorid nur Schwefelchlorür verwendet und aus dem gebildeten Schwefel, durch Einleiten von Chlor, Schwefelchlorür regeneriert. Man reinigt das erhaltene Thionylchlorid noch durch fraktionierte Destillation. Ruff[897]) empfiehlt, um Spuren von Sulfurylchlorid zu entfernen, das Destillieren über Schwefel und $AlCl_3$ vorzunehmen, wodurch Sulfurylchlorid, nicht aber Thionylchlorid zu Schwefelchlorür und SO_2 zersetzt wird.

Physikalische Eigenschaften. Thionylchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, ähnlich dem von Schwefeldioxyd. Die Dichte beträgt bei 0^0 $D^0 = 1{,}675$ (Wurtz[942]) $D^0/_4 = 1{,}6767_3$ (Thorpe[834])), bei $10{,}4^0$ 1,655 (Nasini[951a])). Thorpe[834]) hat die Ausdehnung sehr sorgfältig gemessen, und zwar ist nach seinen, hinsichtlich der Genauigkeit übertriebenen Angaben das Volumen bei t^0 V_t bezogen auf dasjenige bei 0^0:

$$V_t = V_0 (1 + 116\,419{,}6 \cdot 10^{-8} t + 9141{,}8 \cdot 10^{-10} t^2 + 953{,}7 \cdot 10^{-11} t^3)$$

Darnach beträgt das Molekularvolum beim Siedepunkt 78,01. Der Siedepunkt von Thionylchlorür unter Atmosphärendruck liegt bei 78^0. Es fanden:

Autor	Druck mm	Siedepunkt	Siedepunkt red. auf 760 mm
Wurtz[942])	746	78^0	$78{,}5^0$
Schiff[939])	760	(82^0)	(82^0)
Thorpe[834])	738,6	$77{,}8^0$	$78{,}8^0$
Schlundt[848]) . . .	751,3	$76{,}8^0$	$77{,}3^0$
Walden[860])	760	78^0	78^0
Ruff[897])	760	($75{,}8^0$)	($75{,}8^0$)

Dazu ist zu bemerken, daß das Präparat von Schiff sicher $PSCl_3$-haltig war, die gelegentliche Beobachtung Ruffs ist sonst nicht bestätigt.

Die Verdampfungswärme beträgt nach Ogier[912]) 54,45 cal/g, die molekulare Verdampfungswärme λ daher 6480 cal. Nach der Nernst-Troutonschen Regel sollte $\lambda/T_0 = 9{,}5 \log T_0 - 0{,}007\, T_0$ also gleich 20,85 sein T_0 der Siedepunkt in absoluter Zählung), während Ogiers Wert $\lambda/T_0 = 18{,}5$

geben würde, was vielleicht durch die Dissoziation des Thionylchloriddampfes zu erklären ist.

Für die mittlere spezifische Wärme von Thionylchlorid zwischen $+17^0$ und $+60^0$ fand Ogier[912]) 0,243, die Bildungswärme aus den Elementen: S fest (rhombisch?), Sauerstoff und Chlor bestimmte er aus der Wärmetönung der Zersetzung mit Wasser (39200 cal) für flüssiges Thionylchlorid zu 47200 cal., während Berthelot[912a]) dafür den Wert 40900 cal. angibt.

Die kritische Temperatur würde, wenn sie sich ohne Dissoziation erreichen ließe, nach den Berechnungen von Ramsay und Shields[842]) (mittels der Formel von Ramsay-Eötvös aus der Oberflächenenergie) $294{,}2^0$ betragen nach Goldhammer[952]), der eine ähnliche Formel benützt, $296{,}8^0$, nach Walden[844]) 284^0. Ramsay und Shields fanden nämlich für die spezifische Kohäsion a^2, und daraus für die Oberflächenspannung γ und die molekulare Oberflächenenergie E:

bei $19{,}8^0$	$a^2 = 3{,}83$,	$\gamma = 30{,}80$ dyn/cm	$E = 538{,}6$ erg
$45{,}9^0$	$a^2 = 3{,}50$	$\gamma = 27{,}22$ „	$E = 486{,}2$ erg.

Demnach beträgt der Assoziationsfaktor $x = 1{,}08$ (nach Walden 1,10), d. h. Thionylchlorid gehört zu den fast gar nicht assoziierten Flüssigkeiten.

Die Dampfdichtebestimmungen erlauben keinen Schluß auf die Molekulargröße von Thionylchlorid, weil es schon nahe über dem Siedepunkt zu dissoziieren beginnt. Heumann und Köchlin[954]) haben festgestellt, daß die Dämpfe von Thionylchlorid durch ein rotglühendes Rohr geleitet praktisch vollständig nach

$$4\,SOCl_2 \rightarrow S_2Cl_2 + 2\,SO_2 + 3\,Cl_2$$

dissoziieren. Dazu ist jedoch zu bemerken, daß Schwefelchlorür bei diesen Temperaturen sicherlich auch schon dissoziiert ist, so daß die Dissoziationsgleichung richtiger:

$$4\,SOCl_2 \rightarrow 2\,SO_2 + S_2 + 4\,Cl_2$$

zu schreiben wäre. Nach Viktor Meyers Verfahren haben die genannten Autoren die Dampfdichte bei 99^0 zu 3,95, bei 154^0 zu 3,81, bei 442^0 zu 2,65 gefunden (berechnet für $SOCl_2$: 4,41); quantitativ läßt sich aber die Dissoziation nach diesem Verfahren nicht verfolgen, da dabei bekanntlich die Partialdrucke nicht genügend definiert sind.

In Benzollösung fanden kryoskopisch Oddo und Serra[855]) die Molekulargröße von Thionylchlorid annähernd normal (109 statt 119); dagegen erhielten sie[855]),[955]) ebullioskopisch in Chloroform für das Molekulargewicht viel zu hohe Werte (etwa 230—280), offenbar wegen der Flüchtigkeit des Thionylchlorids bei diesen Temperaturen.

Thionylchlorid ist stark lichtbrechend[953]). Die Brechungszahl beträgt nach Nasini[951a]) bei $10{,}4^0$ $n_D = 1{,}5271$, daher die Molekularrefraktion (Lorenz-Lorentz-Formel) 22,1. Die Dielektrizitätskonstante hat Schlundt[848]) nach Drudes Methode für $\lambda = 84$ cm bei 22^0 zu 9,05 bestimmt.

Das elektrische Leitvermögen von Thionylchlorid ist gering. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt nach Walden bei 25^0 etwa $20 \cdot 10^{-7}$. Was für Ionen bei der elektrolytischen Aufspaltung von Thionylchlorid in Betracht kommen, ist ganz unsicher; Walden vermutet, daß sie nach

$$SOCl_2 \rightleftarrows SOCl^{\cdot} + Cl' \rightleftarrows SO^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \rightleftarrows S^{\cdot\cdot} + O'' + 2\,Cl'$$

vor sich gehen könnte, was vorläufig rein hypothetisch ist. Als Lösungsmittel ist Thionylchlorid für eine Reihe anorganischer und organischer Salze brauchbar. So löst es nach Walden[860]) die Jodide von Arsen, Antimon, Zinn zu blutroten, die von Quecksilber und Kobalt, ferner Ammoniumjodid und Tetraäthylammoniumjodid zu gelbbraunen Lösungen leicht auf. Entsprechend der mäßig hohen Dielektrizitätskonstante ist auch das Ionisationsvermögen des Thionylchlorids für darin gelöste Stoffe nur gering. So beträgt z. B. die molekulare Leitfähigkeit der Lösung von Tetraäthylammoniumjodid in $SOCl_2$ bei 25^0 für

$$v = 257 \qquad 514 \qquad 771 \text{ l/Mol}$$
$$\Lambda = 19{,}5 \qquad 25{,}5 \qquad 29{,}1.$$

Chemisches Verhalten. Durch Wasser wird Thionylchlorid verseift zu Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff[939]),[942]), in der Wärme soll nach Carius[831]) auch Schwefel und etwas Schwefelsäure entstehen. Durch Wasserstoff wird Thionylchlorid unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung reduziert: es entsteht Schwefelchlorür und Schwefeldioxyd neben Chlorwasserstoff[824]). Thionylchlorid wirkt im allgemeinen wegen seiner verhältnismäßig leichten Dissoziierbarkeit bei erhöhter Temperatur einerseits chlorierend, andererseits schwach oxydierend. So wird Schwefel selbst zwar bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen[897]), aber beim Erhitzen auf etwa 180^0 mit Thionylchlorid im Einschmelzrohr in Schwefelchlorür übergeführt[830]),[957e]), doch läßt sich diese Reaktion auch als ein Ersatz des Sauerstoffatoms durch Schwefel in Thionylchlorid auffassen (s. S. 288). Direkt chlorierend wirkt Thionylchlorid schon bei Zimmertemperatur auf Selen[956]), Antimon[954]), Zink[957]), und zwar entstehen dabei zunächst die Sulfide der Metalle, die aber[830]) bei fortgesetzter Einwirkung gleichfalls in Chloride übergeführt werden. Quecksilber wird bei Zimmertemperatur nicht angegriffen, bei 150^0 aber chloriert.

Eine eingehende Untersuchung über die Einwirkung von Thionylchlorid auf eine Reihe von Metallen rührt von North und Hagemann[957a]) her. Sie fanden, daß Eisenpulver bei 150^0 im zugeschmolzenen Rohr nach der Gleichung

$$\text{I.} \quad 2\,Fe + 4\,SOCl_2 = 2\,FeCl_3 + 2\,SO_2 + S_2Cl_2,$$

bei Überschuß von Eisen aber nach

$$\text{II.} \quad 3\,Fe + 2\,SOCl_2 = 2\,FeCl_2 + FeS + SO_2$$

reagiert. Das im ersten Falle gebildete $FeCl_3$ löst sich bei höherer Temperatur vollständig in $SOCl_2$. Das gleiche Schema (II) gilt für die Reaktion von Zinn mit Thionylchlorid. Bei einem Überschuß an diesem Stoff entsteht $SnCl_4$ nach

$$\text{III.} \quad 3\,Sn + 8\,SOCl_2 = 3\,SnCl_4 + 4\,SO_2 + 2\,S_2Cl_2.$$

Die Verfasser bestätigen den Befund von Heumann und Köchlin[954]), wonach Antimon im Überschuß schon bei gewöhnlicher Temperatur mit beträchtlicher Heftigkeit Trichlorid und Trisulfid bildet:

$$6\,Sb + 6\,SOCl_2 = 4\,SbCl_3 + Sb_2S_3 + 3\,SO_2.$$

Ist dagegen Thionylchlorid im Überschuß, so verläuft die Reaktion unter Bildung von $SbCl_5$:

$$6\,Sb + 20\,SOCl_2 = 6\,SbCl_5 + 5\,S_2Cl_2 + 10\,SO_2.$$

Arsen reagiert bei 150° wie Eisen nach Gleichung I. Gold wird selbst bei längerem Erhitzen auf 200° wenig, Mg, Pb, Cr und Ni bei diesen Temperaturen gar nicht angegriffen. Die meisten Metalloxyde werden durch Thionylchlorid bei etwa 400° glatt chloriert, was man zur Darstellung der wasserfreien Metallchloride benutzen kann[958]). Der Schwefel wird dabei zu Schwefeldioxyd oxydiert*).

Bei Oxyden von Metallen mit 2 Oxydationsstufen geht das Oxyd der niederen Reihe in das Chlorid der höheren Reihe über, wenn Thionylchlorid im Überschuß ist[957b]). North und Hagemann[957b]) untersuchten die Einwirkung auf ZnO, CdO, Fe_2O_3, MgO, Ag_2O, CuO und Cu_2O zwischen 150° und 200°, auf As_2O_3 und Sb_2O_3 bei Zimmertemperatur. BeO, CaO, SrO, Al_2O_3 und SnO_2 werden bis 200° nicht angegriffen entgegen den Behauptungen von Darzens und Bourion[958]). Der Wirkung auf die Oxyde ähnelt die Reaktion mit Sulfiden, wobei sich außer dem Chlorid des Metalls und SO_2 noch S_2Cl_2 bildet[957c]). Untersucht wurde das Verhalten von ZnS, CdS, Ag_2S, As_2S_3, FeS, CuS, SnS_2 und HgS, sowie einer Reihe von Mineralien[957d]). Analog verhalten sich die Mineralsäuren[959]): Schwefelsäure wird langsam in Schwefelsäuremonochlorhydrin und Pyrosulfurylchlorid, Salpetersäure (bei höherer Temperatur auch Kaliumnitrat[960])) unter starker Wärmeentwicklung in NO_2Cl, Orthophosphorsäure wahrscheinlich auch in ein Chlorderivat übergeführt[959]). Weniger energisch ist die Wirkung auf organische Säuren[940]),[959]),[954]). Alkohole führt Thionylchlorid in Schwefligsäureester über[882]),[858]),[831]):

$$2\,ROH + SOCl_2 \rightarrow SO(OR)_2 + 2\,HCl;$$

ist aber zugleich eine tertiäre Base zugegen, so entsteht quantitativ der Chlorwasserstoffester[961]).

Durch Bromwasserstoff wird Thionylchlorid in Thionylbromid übergeführt, mit gasförmigem Jodwasserstoff erfolgt schon in der Kälte vollständige Zersetzung zu Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Jod und Schwefel. Phosphorwasserstoff liefert schon bei gewöhnlicher Temperatur $PSCl_3$ und HCl neben SO_2, $POCl_3$ und andern Produkten[911]),[914]).

Nicht so einfach sind die folgenden Reaktionen zu erklären: Schwefelwasserstoff wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht[830]), bzw. sehr langsam[914]) unter Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelchlorür ein, also etwa nach

$$2\,SOCl_2 + H_2S \rightarrow S_2Cl_2 + SO_2 + 2\,HCl;$$

dabei bleibt aber die Reaktion nicht stehen, vielmehr reagiert das entstehende Schwefelchlorür mit dem Überschuß von Schwefelwasserstoff weiter unter Abscheidung von Schwefel (s. S. 293). Nach Angabe von Ruff[897]) wird die Reaktion durch Zusatz von Aluminiumchlorid katalytisch beschleunigt. Phosphortrichlorid entzieht bei höherer Temperatur dem Thionylchlorid langsam einerseits den Sauerstoff, andererseits den Schwefel und bildet Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid (Michaelis[951]),[953]). Sehr verwickelt verläuft die Einwirkung von Ammmoniak auf Thionylchlorid: es bildet sich schließlich Schwefelstickstoff neben Thionylamid, Polythionaten und anderen

*) Nach North[962]) soll (wenigstens für Mercurioxyd) beim Erhitzen im Einschmelzrohr der Verlauf der Reaktion ein anderer sein: Neben $HgCl_2$ und S_2Cl_2 soll dabei Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 entstehen, was noch der Bestätigung und Aufklärung bedarf.

Stoffen. Erst Ephraim und Piotrowski[963]), die statt gasförmigen Ammoniaks flüssiges verwandten, konnten nachweisen, daß primär nach

$$2\,SOCl_2 + 7\,NH_3 \rightarrow 4\,NH_4Cl + NH\begin{matrix}\diagup SONH_2 \\ \diagdown SONH_2\end{matrix}$$

Imidodisulfinamid entsteht, das mit überschüssigem NH_3 ein rotes Ammoniumsalz bildet. Hydrazin reduziert Thionylchlorid unter S-Ausscheidung. Die Einwirkung von Thionylchlorid auf trockenes Silbernitrat liefert nach Thorpe[961]) unter Druck Silberchlorid und Nitrosulfonchlorid, wobei Wärme frei wird.

Mit Aluminiumchlorid oder Aluminiumbromid soll sich Thionylchlorid zu Verbindungen $2\,AlCl_3 \cdot SOCl_2$ und $2\,AlBr_3 \cdot SOBr_2$ vereinigen[914]). Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf organische Verbindungen vgl. unter anderm [875]), [950]), [965]), [910]), [886]).

Ein Monochloridderivat der Schwefligen Säure, eine Chlorsulfinsäure, die sich vom Thionylchlorid $SOCl_2$ ebenso ableiten ließe wie Chlorsulfonsäure $SO_2(OH)Cl$ vom Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, ist nicht bekannt. Alkylester dieser hypothetischen Chlorsulfinsäure hat man mehrfach ohne sicheren Erfolg darzustellen versucht[994]), [995]), [996]).

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, ist als das Dichlorid der Schwefelsäure $SO_2(OH)_2$ aufzufassen. Die wichtigste Bildungsweise von Sulfurylchlorid ist die Synthese aus Schwefeldioxyd und Chlor. Das Gleichgewicht $SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$, das noch eingehender zu besprechen sein wird (s. S. 314), liegt bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen praktisch bis auf wenige Prozente auf der Seite von Sulfurylchlorid. Trotzdem vereinigen sich Schwefeldioxyd und Chlor bei Abwesenheit von Katalysatoren (auch von Licht) fast gar nicht, der Reaktionswiderstand ist sehr bedeutend. Trautz will diese äußerst geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf den Mangel an Feuchtigkeit zurückführen, der in einem System eintreten muß, das die geringsten Spuren von Wasserdampf rasch bindet. Regnault, der Entdecker des Sulfurylchlorids, hat gefunden[966]), daß die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichts die Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor stark beschleunigen. Näher untersucht wurde der Einfluß des Lichts auf diese Reaktion erst durch Le Blanc, Andrich und Kangro[967b]), welche die Beobachtung von Trautz[967a]), daß der Verlauf der Reaktion durch Nebenreaktionen gestört wird, bestätigten, die aber zugleich feststellten, daß die hierdurch veranlaßten Fehler der Druckänderungen weniger als 10 % betragen. Die Hauptergebnisse sind die folgenden. Bei Belichtung von SO_2Cl_2 mit Strahlen, die im wesentlichen nur von ihm selbst absorbiert werden, kann angenommen werden, daß die Zersetzung bei 55^0 und 100^0 quantitativ vor sich geht. Der Prozeß verläuft glatt und mit konstanter Geschwindigkeit. Wird das Gemisch $SO_2 + Cl_2$ mit Strahlen belichtet, die nur von SO_2 absorbiert werden, so findet keine Reaktion statt, bei Belichtung dagegen mit Strahlen, die nur von Chlor absorbiert werden, verläuft die Bildung von SO_2Cl_2 bis zu einem stationären Zustande, dessen Lage von einem kleinen Wasserdampfgehalt abhängt, der auch die Geschwindigkeit der Erreichung beeinflußt. Eine gleichzeitige Temperatursteigerung wirkt ebenfalls beschleunigend. Die eintretende Verschiebung des Gleichgewichtszustands findet bei 105^0 und 125^0 und wahrscheinlich auch bei 55^0 zugunsten des SO_2Cl_2 statt, da die Verschiebung mit abnehmender Temperatur zunimmt. Die Versuche umfassen ein Temperaturintervall von 55^0—125^0. Eine erlaubte

Interpolation zeigt, daß oberhalb 180° bei mäßigen Drucken keine Bildung von SO_2Cl_2 eintritt, während unterhalb 0° die Reaktion praktisch quantitativ verläuft. Die üblichen Katalysatoren, wie Platinschwamm[966]), Palladiummohr[967]) und viele andere Stoffe, die Trautz[967]) versucht hat, versagen zwar*), dagegen wirkt besonders Holzkohle stark beschleunigend[916]). Man verwendet noch besser ungereinigte Tierkohle[967]), die man vorher nur kurze Zeit im Chlorstrom auf 100° erhitzt; reinigt man die Kohle allzu gründlich, so verliert sie die katalytische Wirksamkeit, die also vielleicht auf die Gegenwart von Cl- oder N-haltigen Kohlenstoffverbindungen zurückzuführen ist. Spezifische Katalysatoren für die Bildung von Sulfurylchlorid aus SO_2 und Chlor sind Äthylen[966]), [968]), Eisessig[916]), Essigsäureanhydrid[969]), ferner Ameisensäure und besonders Kampfer[970]). Beschleunigend wirken[970a]) Monoketone und zwar wahrscheinlich infolge von Bildung von Oxoniumverbindungen, ferner Ester, weniger gut dagegen Aldehyde; Chinone sind wirkungslos. Alle untersuchten Stoffe beschleunigen nur unter Bedingungen, unter denen sie selbst chloriert werden. In allen diesen Fällen haben wir es mit einem homogenen System zu tun, denn Kampfer wird durch Einleiten von Schwefeldioxyd, von dem er bei 0° etwa das 300fache Volum aufzunehmen vermag, in ein flüssiges klares Gemisch übergeführt, scheinbar fast ohne auch durch das Einleiten von Chlorgas chemisch verändert zu werden. Äthylen wird während der Reaktion teilweise in Äthylenchlorid übergeführt, Eisessig wenig und langsam in Chloressigsäuren.

Wie diese katalytischen Wirkungen zu erklären sind, steht noch nicht fest. Nach den Versuchen von Schulze[970]) vermag Kampfer zwar Schwefeldioxyd, nicht aber Chlor zu absorbieren, und Lösungsmittel, die alle drei Reaktionskomponenten auflösen, wie Aceton oder Alkohol, wirken nicht katalytisch. Die Wirksamkeit des Kampfers erreicht ein Optimum, wenn seine Verdünnung durch Sulfurylchlorid 1 : 55 erreicht, nimmt dann langsam mit der Zunahme an Sulfurylchlorid ab und wird für das Verhältnis 1 : 100 nahezu null. Merkwürdig ist auch, daß der Kampfer bis zu sehr niedrigen Temperaturen katalytisch wirksam bleibt[970]),[971]), bei höheren Temperaturen aber, und zwar schon bei 100°, nach den Angaben von Trautz nicht mehr katalytisch auf die Gleichgewichtseinstellung wirkt. Das könnte möglicherweise darauf zurückzuführen sein, daß bei erhöhter Temperatur der Kampfer durch das Chlor chemisch zerstört wird.

Zur Darstellung von Sulfurylchlorid benutzt man vorzugsweise diesen Katalysator. Man leitet über Kampfer erst Schwefeldioxyd, bis eine wasserhelle Flüssigkeit entstanden ist, dann ein Gasgemisch von Chlor und Schwefeldioxyd unter Abkühlung, destilliert das Sulfurylchlorid ab und reinigt es durch Fraktionieren. Nach einem Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik[971]) soll man besonders glatten Verlauf der Reaktion erzielen, wenn man mit den verflüssigten Gasen arbeitet: ein wenig Kampfer zunächst in flüssigem Schwefeldioxyd auflöst und dann flüssiges Chlor zufügt. Kurz nach dem fraktionierten Destillieren ist das Sulfurylchlorid zwar farblos, wird aber schon bei kurzem Stehen bei Zimmertemperatur, besonders am Licht, bald gelb infolge Dissoziation zu SO_2 und Cl_2. Wenn es sich darum handelt, sehr reines Sulfurylchlorid darzustellen, entfernt man am besten nach

*) Wohl wegen der vergiftenden Eigenschaften des Chlors.

dem Vorschlag Waldens[861]) die Dissoziationsprodukte vermittels Durchleitens eines inerten Gases (z. B. CO_2).

Offenbar auf der gleichen Reaktion beruht die Entstehung von Sulfurylchlorid beim Durchleiten von Schwefelchlorür und Schwefeldioxyd durch auf 160°—200° erhitzte Rohre oder beim Durchgang der dunklen elektrischen Entladung durch dieses Gemisch (Besson und Fournier[824])). Da unter diesen Umständen Schwefelchlorür dissoziiert, handelt es sich offenbar um eine Synthese von Sulfurylchlorid aus Schwefeldioxyd und Chlor.

Sulfurylchlorid entsteht ferner bei der Dissoziation von Chlorsulfonsäure (s. S. 320); da sich diese verhältnismäßig leicht darstellen läßt, kann man diese Bildungsweise auch zur Darstellung von Sulfurylchlorid benützen. Behrend[975]) hat empfohlen, die Zersetzung durch Erhitzen im Einschmelzrohr auf etwa 200° vorzunehmen; nach Untersuchungen von Ruff und Wohl[897]),[973]),[972]),[974]) (S. 320) genügt aber Kochen von Chlorsulfonsäure am Rückflußkühler bei Zusatz von Katalysatoren (besonders von Hg oder $HgSO_4$), um bis zu 90 Proz. Ausbeute an Sulfurylchlorid zu erhalten. Man destilliert, zerstört überschüssige Mengen von Chlorsulfonsäure durch Zusatz von Wasser und reinigt durch fraktionierte Destillation.

Auch bei der Zersetzung von Pyrosulfurylchlorid entsteht unter geeigneten Bedingungen sekundär aus den Dissoziationsprodukten SO_2 und Cl_2 Sulfurylchlorid. Auf diese Reaktion sind auch ältere Angaben[831]),[939]),[976]) zurückzuführen, wonach man beim Erhitzen von Chlorsulfonsäure, Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure oder leicht dissoziierbaren Sulfaten mit Phosphorchloriden oder -oxychloriden Sulfurylchlorid erhalten soll. In allen diesen Fällen entsteht offenbar[951]),[977]),[917]) zuerst Pyrosulfurylchlorid, dessen Dissoziationsprodukte SO_2 und Cl_2 sich zu SO_2Cl_2 vereinigen, besonders wenn im Einschmelzrohr und bei Sonnenlicht gearbeitet wird. Auch $S_2O_3Cl_4$ (s. S. 317) liefert, im Einschmelzrohr unter Druck erhitzt, neben den Dissoziationsprodukten Schwefeldioxyd und Chlor sekundär Sulfurylchlorid[977]).

Es ist also (so auffallend dies nach der Konstitution von SO_2Cl_2 als Derivat des Schwefeltrioxyds scheint) in keinem Falle möglich, direkt aus SO_3 Sulfurylchlorid herzustellen. Die einzige Ausnahme ist die von Gustavson[917]) ausgeführte Reaktion, dem es gelungen ist, durch Erhitzen von Schwefeltrioxyd mit Borchlorid im Einschmelzrohr auf etwa 120° Sulfurylchlorid darzustellen:

$$2\,BCl_3 + 4\,SO_3 \rightarrow 3\,SO_2Cl_2 + B_2O_3SO_3.$$

Es wäre allerdings, in Anbetracht der Tatsache, daß nach demselben Autor die gleiche Reaktion, mit Siliciumchlorid statt mit Borchlorid ausgeführt, $S_2O_5Cl_2$ liefert, der Einwand möglich, daß auch bei diesem Verfahren zunächst Pyrosulfurylchlorid entsteht, das sich bei Gegenwart des Borsalzes rasch zersetzt.

Physikalische Eigenschaften. Sulfurylchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit. Die Dichte beträgt bei 0° $D^0_4 = 1,70814$ nach Thorpe[834]), der auch die Ausdehnung zwischen 0° und dem Siedepunkt gemessen und durch die Formel

$$V_t = V_0(1 + 123065 \cdot 10^{-8}t + 75938 \cdot 10^{-11}t^2 + 4587 \cdot 10^{-12}t^3)$$

wiedergegeben hat, deren Genauigkeit wohl überschätzt wird. Bei 20° wird danach die Dichte $D^{20}/_4 = 1,667$, während Pawlewski[978]), der die Dichten

zwischen 0 und 50° bestimmte, in vollständiger Übereinstimmung damit $D^{20}/_4 = 1{,}6674$ fand. Das Molekularvolumen beim Siedepunkt beträgt nach Thorpe 86,29.

Der Siedepunkt von Sulfurylchlorid bei Atmosphärendruck ist 69,3°; da Sulfurylchlorid schon unterhalb dieser Temperatur merklich dissoziiert (s. weiter unten), so läßt sich Konstanz des Siedepunkts nur wegen der Langsamkeit dieser Dissoziation erreichen. Aus diesem Grunde stimmen besonders die älteren Bestimmungen des Siedepunkts, bei denen auf die Entfernung der Dissoziationsprodukte nicht viel Gewicht gelegt wurde, sehr wenig miteinander überein.

Autor	Druck	Siedepunkt gefunden	Siedepunkt*) reduziert auf 760 mm	Anmerkung
Regnault[966),968)]	760	77°	77°	synthetisch, unrein?
Carius[831)]	760	ca. 73°	ca. 73°	ungefähre Bestimmung
Schulze[970)]	760	—	71,4°	synthetisch dargestellt; SO_2-haltig?
Behrend[975)]	760	70,5°	70,5°	aus Chlorsulfonsäure, wahrscheinlich unrein!
Gustavson[977)]	—	70—71°	70,5°	—
Clausnitzer[979),977)]	760	72—73°	72,5°	synthetisch dargest., gelblich (Cl-haltig)
Ogier[912)]	760	69,9°	69,9°	synthetisch, nicht völlig rein?
Thorpe[834)]	760	69,95°	69,95°	nach Behrends Methode dargestellt
Pawlewski[978)]	740	68,35	69,15°	fraktioniertes käufl. Produkt
Thomsen?	765	70°	69,8°	—
Beckmann	—	—	69,0	—
Walden[861)]	745 762,5	68,8 69,85	69,7°	fraktioniert u. im CO_2-Strom gereinigt
Schlundt[848)]	740	68,4	69,3°	wiederholt fraktioniert
Trautz[980)]	—	—	69,35°	hier interpoliert aus einer Dampfdruckkurve
Walden[840)]	771	69,6	69,2°	—

Da Gegenwart der Dissoziationsprodukte den Siedepunkt hinaufsetzen würde, verdienen die niedrigeren von den neueren Bestimmungen das größte Vertrauen, was auch bei der Ableitung des obigen Mittelwertes berücksichtigt wurde.

Trautz hat mit Baisch und Dechend[980)] die Dampfdrucke von Sulfurylchlorid aufgenommen, und zwar unterhalb + 20° mittels der dynamischen Durchleitungsmethode (diese Werte sind weniger genau und beruhen zum Teil nur auf je einer Messung) und darüber nach Regnaults Methode. Die umstehende Tabelle gibt einen Auszug aus seinen Messungen.

Die Verdampfungswärme beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck bestimmte Ogier[912)] zu 52,4 cal, während Trautz[980)] einen wesentlich niedrigeren Wert, nämlich 49,4 cal, fand. Das gibt für die molekulare Verdampfungswärme 7080 bzw. nach Trautz 6670 cal. Bei der ein wenig niedrigeren Temperatur von 64,27° fand Trautz 6673 cal. Die Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur läßt sich nach einer Annäherungsformel von Nernst durch die Formel

$$\lambda = \left(1 - \frac{p}{\pi}\right)(\lambda_0 + 3{,}5\,T - \varepsilon T^2)$$

*) Die Reduktion ist hier mit Hilfe der Dampfdruckkurve von Trautz ausgeführt.

Dampfdruck von SO_2Cl_2 in mm Hg.

0° C	T° absolut	gefunden		Berechnung siehe unten
— 78,0	195°	0,2	*)	—
0°	273	40,92	dyna-	39,9
18°	291	95,2	misch	(95,2)
34,73	307,7	209,6		191,8
36,49	309,5	226,7		205,5
38,01	311,0	242,0		218,5
40,13	313,1	263,9		236
42,15	315,2	285,3		255
44,28	317,3	310,0		274
46,29	319,3	335,2		296
48,11	321,1	359,4		314
49,95	323,0	385,6		335
52,0	325,0	414,9		361
54,08	327,1	448,2		385
56,19	329,2	485,1		395
58,21	331,2	520,7		441
60,09	333,1	555,9		471
62,30	335,3	602,5		501
64,17	337,2	640,4		528
66,25	339,3	685,3		565
68,19	341,2	731,5		600
69,62	342,6	765,9		625

wiedergeben. Trautz setzt darin den kritischen Druck $\pi = 55$ Atm, die Konstante $\varepsilon = 0{,}02845$ und die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt $\lambda = 8920$ cal. Setzt man die Werte in die Näherungsformel von Nernst

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{4{,}571 T_1} + 1{,}75 \log T_1 - \frac{\varepsilon}{4{,}571} T_1 + C$$

ein, so erhält man für den Dampfdruck die in der obigen Tabelle unter „berechnet“ eingetragenen Werte, die aber gegen die beobachteten erheblich zurückbleiben. Das ist einerseits wohl auf die Schwierigkeiten der Messung des Dampfdrucks dieser leicht dissoziierbaren Verbindung, andererseits auf die Unsicherheit der von Trautz berechneten Konstanten zurückzuführen. Dadurch ist auch die chemische Konstante C des Sulfurylchlorids noch unsicher. Der Troutonsche Koeffizient λ/T_1 berechnet sich aus den obigen Werten für die molekulare Verdampfungswärme zu 20,7, während er nach der von Nernst modifizierten Regel gleich 21,7 sein soll; daraus ist zu schließen, daß Sulfurylchlorid in flüssigem Zustand einfache, nicht assoziierte Molekeln bildet.

Größere Ungewißheit als über den Siedepunkt herrscht über den Erstarrungspunkt. Sulfurylchlorid erstarrt im Kohlensäure-Äther-Gemisch zu einer festen Masse; Walden[861]) fand gelegentlich einen Erstarrungspunkt von — 68°, Trautz[980]) mit einem ungeeichten Ligrointhermometer — 46°, van der Goot[978a]) — 54,1°.

Die kritische Temperatur versuchte Pawlewski[978]) zu bestimmen, konnte aber wegen der eintretenden Dissoziation nur feststellen, daß sie über 250° liegen müsse. Aus der Oberflächenspannung würde sich nach Ramsay-Eötvös 272,2° berechnen[842]), nach Goldhammers Formel 276,6°, nach einer Regel von Walden[841]) aus dem Temperaturkoeffizienten der spezifi-

*) Fest.

schen Kohäsion 273°. Den kritischen Druck schätzt Trautz[980]) nach der Analogie der Dampfdruckkurve von Sulfurylchlorid mit der von Methylalkohol auf ungefähr 55 Atmosphären.

Die Oberflächenspannung von Sulfurylchlorid gegen gesättigten Dampf haben nach der Kapillarmethode Ramsay und Shields[842]) bestimmt und für die spezifische Kohäsion a^2, die Oberflächenspannung γ und die molekulare Oberflächenenergie E gefunden:

	a^2	γ	E
bei 15,9°	3,51	29,01 dyn/cm	540,9 erg
bei 46,3°	3,14	24,84 „	475,2 „

Aus dem Temperaturkoeffizienten der Oberflächenergie berechnen die genannten englischen Forscher den Assoziationsfaktor x zu 0,97, Walden[844]) aus der spezifischen Kohäsion beim Siedepunkt (2,88) x = 1,02. Nach beiden Berechnungsarten zeigt sich also, daß das Sulfurylchlorid zu den nicht assoziierten Flüssigkeiten gehört, was schon oben aus der Verdampfungswärme gefolgert wurde.

Die mittlere spezifische Wärme von flüssigem Sulfurylchlorid ist nach Ogier[912]) zwischen + 15° und + 63° 0,233; die spezifische Wärme von dampfförmigem Sulfurylchlorid unter konstantem Druck (43 mm) bestimmte Trautz zwischen 16° und 99° nach Regnaults Methode zu 0,115, entsprechend einer Molekularwärme $C_p = 15{,}5 \pm 0{,}3$.

Den Brechungsexponenten von Sulfurylchlorid für die D-Linie fand Pawlewski[978]) bei 20° im Mittel zu $n_D = 1{,}44375$. Das würde einer Molekularrefraktion 21,45 (Lorenz-Lorentz-Formel) entsprechen. Die Dielektrizitätskonstante von Sulfurylchlorid ist mäßig groß. Schlundt[848]) fand bei 22° nach Drudes Verfahren für Wellenlängen ($\lambda = 84$ cm) 9,15, Walden[981]) nach der Nernstschen Methode in guter Übereinstimmung damit bei 25° ($\lambda = 73$ cm) 8,5 und in einer späteren Arbeit[840]) bei 21,5° 10,0. Reines Sulfurylchlorid leitet sehr wenig; die spezifische Leitfähigkeit ist ungefähr von derselben Größenordnung wie die von Wasser[972]): sie beträgt nach Walden[981]),[861]) bei 25° $\varkappa = 0{,}3 \cdot 10^{-7}$.

Sulfurylchlorid ist ein Lösungsmittel von recht geringem Ionisationsvermögen. Es löst von anorganischen Verbindungen namentlich die Jodide von Rb, Hg, Cd, As, Sn, ferner $FeCl_3$ u. a., reichlicher aber viele organische Verbindungen, Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und organische Basen. Alle diese Lösungen haben nur mäßige Leitfähigkeit. Sulfurylchlorid mischt sich weitgehend mit flüssigem Schwefeldioxyd; bei 0° löst es nach Schulze[970]) das 0,323fache seines Gewichtes an SO_2; Walden[861]) hat versucht, die Leitfähigkeit dieser Lösungen zu messen, die aber praktisch nahezu null ist. Es löst reichlich Chlor (nach Schulze[970]) bei 0° das 0,136fache seines Gewichts), Brom und Jod; die Lösung von Jod ist hellrot gefärbt, leitet aber, wie Walden[861]) festgestellt hat, bei Zimmertemperatur fast gar nicht; die Leitfähigkeit der Lösung wächst aber ziemlich stark mit abnehmender Temperatur und bei tiefer Temperatur mit zunehmender Verdünnung. Ähnlich verhalten sich die Lösungen von JCl und JCl_3 in Sulfurylchlorid. Lösungen von anorganischen Salzen, wie Ferrichlorid $FeCl_3$ in Sulfurylchlorid, leiten sehr wenig, dagegen sind tertiäre Basen, wie Chinolin und die Salze der organischen Ammoniumbasen in Sulfurylchlorid, gute Elektrolyte. So beträgt

die molekulare Leitfähigkeit von Tetraäthylammoniumjodid nach Walden[860]) für Verdünnungen

l/Mol	Λ bei 0°	Λ bei 25°
250	14,34	16,04
500	—	19,59
750	19,87	22,06.

Im allgemeinen ist jedenfalls das Dissoziationsvermögen von Sulfurylchlorid noch geringer als das von Thionylchlorid, aber doch eben meßbar.

Die Bildungswärme haben Ogier[912]) und Thomsen[981a]) bestimmt; Ogier hat aus der Wärmetönung bei der Zersetzung von Sulfurylchlorid durch Natriumhydroxyd (die er zu 59900 cal fand) die Bildungswärme von flüssigem Sulfurylchlorid aus festem (rhombischem) Schwefel, gasförmigem Sauerstoff und Chlor

$$S_{fest} + O_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_{2\,fl} + 89540 \text{ cal}$$

berechnet. Thomsen fand durch Zersetzung mit Wasser, dem er zur Beschleunigung der Reaktion ein wenig Jod zusetzte (Zersetzungswärme 62900 cal), als Bildungswärme bei 17,84° 89780 cal, also nahezu den gleichen Wert.

Sulfurylchlorid dissoziiert beim Erhitzen in Schwefeldioxyd und Chlor, was qualitativ aus der Dampfdichte hervorgeht. Über die genaue Lage des Gleichgewichts

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$$

läßt sich aber nach den Dampfdichtebestimmungen, die Regnault[966]),[968]), Behrend[950]), Heumann und Köchlin[982]),[954]) und in großem Bereich zwischen 130° und 316° Pawlewski[978]) vorgenommen haben, nichts aussagen, weil die Messungen teils nicht genau genug, teils nach Victor Meyers Methode ausgeführt sind, bei welcher die Partialdrucke im allgemeinen nicht definiert sind. Aber auch Dumas' Verfahren gibt hier unsichere Ergebnisse, weil, wie oben hervorgehoben wurde, die Reaktionswiderstände in diesem System sehr bedeutend sind und selbst bei 200° die Zerfallsgeschwindigkeit von Sulfurylchlorid bei Abwesenheit von Katalysatoren zu gering ist[967]). Trautz[967]) verdanken wir eine eingehende Untersuchung des Dunkelgleichgewichts

$$SO_2 + Cl_2 \rightleftarrows SO_2Cl_2$$

nach einem manometrischen Verfahren zwischen 100° und 200°. Er fand unter Atmosphärendruck für die in der folgenden Tabelle angeführten Temperaturen die dort verzeichneten Zersetzungsgrade von Sulfurylchlorid, aus denen die Gleichgewichtskonstanten für Drucke

$$K' = \frac{p_{Cl_2} p_{SO_2}}{p_{SO_2Cl_2}}$$

berechnet sind.

Temperatur	Dissoziationsgrad Proz.	Gleichgewichtskonstante K'
102°	91,24	2,37
109°	92,85	3,0
110,6°	94,0	3,7
136,8°	96,68	7,05
138,3°	97,0	8,02
158,6°	97,3	8,9
176,8°	98,0	11,7
178,5°	98,04	12,3*)
191,1°	98,20	13,06

*) Hier steht in der Abhandlung von Trautz[967]) K' = 13,5, während sich aus dem Dissoziationsgrad von 98,04 Proz. K' = 12,3 berechnet.

Die Nachprüfung dieser Werte an Hand des Wärmesatzes von Nernst ist vorläufig durch die Unsicherheit über die chemische Konstante von SO_2Cl_2 behindert. Die Molekulargröße von Sulfurylchlorid ist demnach durch die Dampfdichte nicht genau zu ermitteln. Kryoskopisch fanden Oddo und Serra[855]) in Benzollösung das Molekulargewicht normal (131 statt 135).

Immerhin ergibt sich aus Trautz' Messungen, daß der Dampf von Sulfurylchlorid schon bei niedrigen Temperaturen beträchtlich dissoziiert ist. Das stimmt auch mit anderen Beobachtungen überein (Walden), wonach schon bei Zimmertemperatur bei Anwesenheit von Katalysatoren (Licht!) der Dampf von Sulfurylchlorid grünlich gefärbt ist. Beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck dürfte im Gleichgewicht die Dissoziation bis zu 80 Proz. betragen, bei 100° ist Sulfurylchlorid bei Anwesenheit von Katalysatoren bereits zu etwa 90 Proz., bei etwas über 200° praktisch vollkommen dissoziiert. Dieser leichten Dissoziierbarkeit in Schwefeldioxyd und Chlor entspricht auch das chemische Verhalten von Sulfurylchlorid.

Chemisches Verhalten. Mit Wasser zersetzt sich Sulfurylchlorid bei Zimmertemperatur sehr langsam; es bildet sich zunächst Chlorwasserstoff und Schwefelsäuremonochlorhydrin, das durch Wasser rasch weiter zu Schwefelsäure und Chlorwasserstoff[966]),[968]),[977]),[951]) zerlegt wird.

Die Kinetik dieser Reaktion haben Carrara und Zoppelari[983]) untersucht. Nach einer Angabe von Thomsen[981a]) wird diese Reaktion durch Zusatz von geringen Mengen Jod katalytisch beschleunigt. Baeyer und Villiger[984]) haben bei 0° ein kristallisiertes Hydrat erhalten, für das sie die angenäherte Formel $SO_2Cl_2 \cdot 15H_2O$ angeben, und das bei etwa 20° allerdings unter starker Zersetzung schmelzen soll; doch konnte Carrara[985]) diese Versuche nicht bestätigen, so daß die Existenz eines solchen sicher sehr instabilen Hydrats offen bleibt.

Die chlorierende Wirkung von Sulfurylchlorid, die der leichten Dissoziierbarkeit in SO_2 und Cl_2 zu verdanken ist, zeigt sich z. B. bei der Reaktion mit Schwefel. Unter gewöhnlichen Umständen wird Sulfurylchlorid durch Schwefel, den es zunächst teilweise löst, auch beim Erhitzen im Einschmelzrohr erst oberhalb 200° angegriffen. Ist dagegen Aluminiumchlorid als Katalysator zugegen, so wird nach Ruff[897]) Sulfurylchlorid durch Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Schwefelchlorür, bzw. Schwefeldichlorid und Schwefeldioxyd zersetzt. Die Ursache dieser katalytischen Wirkung von $AlCl_3$ ist nicht die Doppelverbindung $AlCl_3 \cdot SCl_4$ (s. S 303), die sich unter günstigen Bedingungen in Form weißer nadelförmiger Kristalle isolieren läßt, sondern wahrscheinlich die intermediäre Bildung von $AlCl_3 \cdot SO_2$, wie eingehende Untersuchungen Ruffs[972]),[986]) sichergestellt haben. Die stark chlorierende Wirkung von SO_2Cl_2 bei Gegenwart von $AlCl_3$ soll sich dann durch die Reaktion

$$AlCl_3 + SO_2Cl_2 \rightleftarrows AlCl_3 \cdot SO_2 + Cl_2$$

erklären, die bei 120° umkehrbar ist.

Reines Jod löst sich in Sulfurylchlorid mit tiefvioletter Farbe ohne Reaktion; auch hier wirkt aber Aluminiumchlorid (auch Aluminiumjodid) als Chlorüberträger und leitet eine heftige Reaktion und Bildung von JCl, bzw. JCl_3 neben SO_2 ein. Phosphor wird durch Sulfurylchlorid beim Erwärmen zu PCl_3 chloriert[982]),[951]), Antimon wird energisch, Arsen langsam[954]),[897]) an-

gegriffen. Natrium, Zinn[982]) und auch Quecksilber[954]) werden bei gewöhnlicher Temperatur langsam und teilweise chloriert. Im allgemeinen werden aber Metalle durch Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder nur wenig angegriffen, dagegen beim Erhitzen durch Sulfurylchlorid im Einschmelzrohr auf etwa 150° rasch in Chloride übergeführt. Daneben entsteht Schwefeldioxyd, so daß der Angriff offenbar durch das bei der Dissoziation des Sulfurylchlorids entstehende freie Chlor erfolgt. So werden[962]) Quecksilber, Eisen, aber auch Gold und Platin leicht chloriert; hingegen wirkt Sulfurylchlorid selbst bei 300° auf Zink, Cadmium oder Silber nicht ein.

Nicht so einfach sind die Reaktionen von Sulfurylchlorid mit Wasserstoffverbindungen: Bromwasserstoff gibt nicht, wie Odling[986a]) gefunden haben wollte, Sestini aber nicht bestätigt hat[986b]), ein Sulfurylbromid, sondern zersetzt, wie Besson gezeigt hat, Sulfurylchlorid unter Bildung von Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff und Brom. Noch energischer wirkt Jodwasserstoff zersetzend, der auch einen Teil des Schwefeldioxyds zu Schwefel reduziert[987]). Schwefelwasserstoff zersetzt gleichfalls Sulfurylchlorid: im Einschmelzrohr entsteht Schwefeldioxyd, Chlorwasserstoff und Schwefel, bei höherer Temperatur auch Schwefelchlorür[987]), vgl. auch [830]). Ähnlich zersetzend wirkt auch Phosphorwasserstoff: unter den Reaktionsprodukten lassen sich Phosphorsulfide, Phosphorchlorid, Phosphor und auch phosphorige Säuren nachweisen, so daß es sich jedenfalls um komplizierte Reaktionen handelt. Mit Ammoniak entsteht, wie schon Regnault[966]),[968]) festgestellt hat, als Hauptprodukt Sulfamid, daneben Trisulfimid, Imidosulfamid und (wenigstens, wenn die Reaktion in indifferenten Lösungsmitteln, wie Ligroin, vorgenommen wird), wahrscheinlich auch Sulfomelid (vgl. [988]),[889])). Ist ein großer Überschuß von Ammoniak vorhanden, so bildet sich vorwiegend Imidosulfamid und Verbindungen mit längeren NH_2SO_2-Ketten[990]),[991]).

Metalloxyde werden durch Sulfurylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur in der Regel nicht angegriffen; doch werden gefälltes Mercurioxyd und Bleisuperoxyd[992]) leicht in Chloride übergeführt; nebenbei bilden sich die Sulfate der Metalle, und bei Verwendung eines Überschusses von Sulfurylchlorid auch SO_3, was für die Auffassung der Konstitution von Sulfurylchlorid als Schwefelsäurederivat spricht[962]). Auch einige leicht dissoziierbare Sulfide, wie die von Quecksilber und Antimon, werden nach Ruff[986]) (allerdings nur bei Zusatz von Aluminiumchlorid als Katalysator) in Chloride übergeführt. In der organischen Chemie wird Sulfurylchlorid vielfach zum Ersatz einer Hydroxylgruppe oder eines Wasserstoffatoms durch Chlor (vgl. [993])), ferner auch zur Darstellung von Säureanhydriden verwendet.

Ein Schwefeloxychlorid S_2OCl_4 wollte Ogier[999]) durch Erhitzen von Schwefelchlorür mit Sulfurylchlorid im Einschmelzrohr als rote Flüssigkeit von einem Siedepunkt von annähernd 60° erhalten haben, aber Michaelis und später Knoll[1014]) haben nachgewiesen, daß es sich nicht um eine Verbindung, sondern um ein Gemenge von Schwefelchlorür, Sulfurylchlorid und Thionylchlorid handelt, das sich allerdings durch fraktionierte Destillation unter Atmosphärendruck nicht vollständig in seine Bestandteile scheiden läßt.

Das **Schwefeloxychlorid, $S_2O_3Cl_4$,** ist die einzige Schwefelsauerstoff-Chlor-Verbindung, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Sie wird auch als Millons Oxychlorid bezeichnet, nach dem Entdecker, der sie freilich zunächst für „kristallisierten Chlorschwefel" hielt. Er bekam diese Kristalle nämlich[757]), [936]) beim Hindurchleiten von Chlorgas durch mit Chlor gesättigtes Schwefeldichlorid, und übersah ebenso wie Marchand[832]), daß für

diese Bildungsweise ein beträchtlicher Feuchtigkeitsgehalt des verwendeten Chlors notwendig sei. Er hat dann später selbst[937]) ungefähr gleichzeitig mit Carius[831]) seine Angaben dahin richtiggestellt, daß es sich um eine Sauerstoffverbindung von der Zusammensetzung $S_2O_3Cl_4$ handelt. Ein besseres Darstellungsverfahren haben Michaelis und Schifferdecker[893]), [868]) gefunden. Danach entsteht $S_2O_3Cl_4$ in guter Ausbeute aus Chlorsulfonsäure, die mit Schwefelchlorür gemischt und bei -13^0 mit trockenem Chlorgas gesättigt wird; aus der entstehenden festen Masse verjagt man das Chlor durch einen Strom eines inerten Gases (CO_2). Das Schema der Reaktion wäre unter der Annahme, daß hier Schwefeltetrachlorid wirksam sei: $SO_2Cl(OH) + SCl_4 \rightarrow S_2O_3Cl_4 + HCl$. Geht die Reaktion bei höherer Temperatur vor sich, so entsteht auch Pyrosulfurylchlorid.

Reines $S_2O_3Cl_4$ bildet bei gewöhnlicher Temperatur feine weiße nadelförmige Kristalle, nach Millon auch breite rhombische Blättchen. Es schmilzt nach Michaelis bei 57^0, aber nicht ohne teilweise Zersetzung. Es hat einen „eigentümlichen stark reizenden Geruch". Wahrscheinlich ist die Dissoziation schon bei Zimmertemperatur beträchtlich. Beim Erhitzen zersetzt es sich jedenfalls und liefert Schwefeldioxyd, Chlor und — nach den Angaben von Michaelis — auch Pyrosulfurylchlorid und Thionylchlorid, was aber noch einer Überprüfung bedarf.

Auch bei Zimmertemperatur beim Aufbewahren in zugeschmolzenen Röhren zersetzt es sich zu einem Flüssigkeitsgemisch, das nach Michaelis und Mathias[938]) aus SO_2Cl_2 und $SOCl_2$ besteht. Wenn dies nicht durch Gegenwart von Feuchtigkeit zu erklären ist, so wäre es denkbar, daß das Dissoziationsgleichgewicht von $S_2O_3Cl_4$ schon bei Zimmertemperatur praktisch ganz auf der Seite der Zerfallsprodukte liegt und unter gewöhnlichen Umständen nur sehr langsam erreicht würde.

Mit Wasser von 0^0 zersetzt sich $S_2O_3Cl_4$ rasch unter Zischen zu Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff, daneben wird bei gewöhnlicher Temperatur auch Schwefel ausgeschieden. Michaelis und Schifferdecker glaubten annehmen zu können, daß mit wenig Wasser oder Feuchtigkeit zunächst Pyrosulfurylchlorid und Thionylchlorid neben Schwefeldioxyd entstehen. Da aber sowohl Pyrosulfurylchlorid als auch Thionylchlorid sich mit Wasser nur langsam umsetzen, wäre die heftige Reaktion und große Wärmeentwicklung bei der Zersetzung von $S_2O_3Cl_4$ auf diese Weise kaum zu erklären. Vielleicht wurde hier, wie oft in älteren Arbeiten, Sulfurylhydroxylchlorid mit Pyrosulfurylchlorid verwechselt, und die primäre Entstehung jener Verbindung würde wohl das heftige Aufzischen beim Zusammentreffen von $S_2O_3Cl_4$ mit Wasser erklären. Mit konzentrierter Schwefelsäure bildet $S_2O_3Cl_4$ jedenfalls[868]) unter lebhafter Wärmeentwicklung Chlorsulfonsäure, Schwefeldioxyd und Chlorwasserstoff. Im Gegensatz zu den anderen Schwefeloxychloriden vermag $S_2O_3Cl_4$ Schwefelkohlenstoff in Phosgen und Kohlenoxyd überzuführen; daneben entstehen bei dieser äußerst heftigen Reaktion noch Schwefelchlorür, Schwefeldioxyd und Thionylchlorid.

Was die Konstitution von $S_2O_3Cl_4$ betrifft, so fassen es die Lehrbücher in der Regel mit Michaelis als Sulfurylhydroxylchlorid auf, in dem ein Wasserstoffatom durch den „Schwefeltetrachloridrest" $-\overset{IV}{(SCl_3)}{}^I$ vertreten ist, also als $\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix} Cl \\ O\text{—}SCl_3 \end{matrix}$

Diese Auffassung stützt sich lediglich auf die Darstellung der Verbindung aus Chlorsulfonsäure und „Schwefeltetrachlorid", d. i. mit Chlor gesättigtem Schwefeldichlorid.

Abgesehen von der Unstabilität der Bindung SCl_4 scheinen die leichte Dissoziierbarkeit der Verbindung in Sulfurylchlorid und Thionylchlorid, die Tatsache, daß unter den Zersetzungsprodukten niemals Schwefelchlorür oder Chlor zu finden ist, die Reaktion mit Wasser (wenigstens wie sie Michaelis beschrieben hat) und auch die Tatsache, daß Phosphorpentachlorid hier nicht wie in vielen ähnlichen Fällen den „Brückensauerstoff" durch Chlor zu ersetzen vermag, sehr gegen diese Konstitution zu sprechen.

Vielmehr scheint eine einfache Verbindung zwischen Thionylchlorid und Sulfurylchlorid vorzuliegen: $(SOCl_2) \cdot (SO_2Cl_2)$, wobei nur die Art der Bindung zwischen den beiden Bestandteilen noch unklar bleibt.

Chlorsulfonsäure, $SO_2(OH)Cl$, auch als Sulfurylhydroxylchlorid oder Schwefelsäuremonochlorhydrin bezeichnet, ist das Monochlorid der Schwefelsäure, in der eine Hydroxylgruppe durch ein Chloratom ersetzt ist. Die Verbindung ist von Williamson[953]) zuerst beschrieben worden. Sie entsteht durch Einwirkung von Chlor[953]), [1015]), besser von Phosphortrichlorid[893]), Phosphorpentachlorid[953]), [951]), [976]), [1016]) oder Phosphoroxychlorid[951]), [1017]) auf konzentrierte Schwefelsäure. Interessant ist, daß sie sich auch direkt durch Vereinigung von Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd darstellen läßt [1015]), [953]), [1018]), [1017]). Beckurts und Otto[1019]) haben dieses Verfahren zu einer bequemen Darstellung ausgearbeitet, indem sie stark SO_3-haltige konzentrierte Schwefelsäure (sogenannte Nordhäuser Schwefelsäure) mit Chlorwasserstoffgas sättigen und Chlorsulfonsäure abdestillieren. Nach dem Verfahren der Saccharinfabriks A.-G.[1020]) erhält man technisch befriedigende Ausbeuten, indem man in eine zunächst dargestellte geringe Menge kontinuierlich HCl und gasförmiges SO_3 einleitet. Auf demselben Prinzip beruht es offenbar, daß man Schwefeldioxyd mit Wasserdampf und Chlor bei Gegenwart von Platin als Katalysator bei Rotglut zu Chlorsulfonsäure oxydieren kann (Railton[953]), [1021]), [1015])). Intermediär entsteht Chlorsulfonsäure bei der Zersetzung des Dichlorids der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, durch Wasser.

Nach Sanger und Riegel[1020a]) ist das beste Verfahren zur Darstellung der Chlorsulfonsäure die Behandlung von SO_3 mit HCl, das auf Williamson[953]) zurückzuführen ist. Sehr geeignet ist flüssiges Oleum mit möglichst viel SO_3. Nach Schützenberger[1001]) reagieren SO_3 und CCl_4 je nach dem Wassergehalte unter Bildung von Chlorsulfonsäure oder Pyrosulfurylchlorid. Bei einer Hydratation des SO_3, die der Zusammensetzung des Pyrosulfurylchlorids entspricht ($2\,SO_3 \cdot H_2O$) oder die größer ist, entsteht nur Chlorsulfonsäure, während wasserfreies SO_3 reines Pyrosulfurylchlorid liefert. Die dazwischen liegenden Oleumkonzentrationen geben Mischungen beider Substanzen[1020a]).

Man reinigt die Chlorsulfonsäure am besten durch Destillation unter vermindertem Druck; doch ist es ziemlich schwierig, die letzten Spuren von Verunreinigungen, namentlich von den Dissoziationsprodukten und vielfach auch von Schwefeloxychloriden, besonders $S_2O_5Cl_2$, zu entfernen*). Auch durch Kristallisation kann sie gereinigt werden. Liegt ein Gemisch von Chlorsulfonsäure und Pyrosulfurylchlorid vor, so geschieht die Reinigung am besten[1020a]) nach dem Verfahren von Rose[1000]) durch Behandlung mit geschmolzenem NaCl und Destillation unter vermindertem Druck, wobei eine vollständige Trennung erzielt wird. Pyrosulfurchlorid destilliert unangegriffen

*) Man kann nach dem Vorschlag von Besson[1010]) überschüssiges Schwefeltrioxyd durch PCl_5 entfernen, wobei schon in der Kälte Pyrosulfurylchlorid entsteht, das man dann freilich noch durch fraktionierte Destillation abtrennen muß (s. auch Seite 322).

ab, während das gebildete chlorsulfonsaure Na-Salz im Rückstande bleibt. Noch besser erfolgt die Trennung durch Auskristallisation des Pyrosulfurylchlorids aus dem Gemisch. Benutzt man P_2O_5 oder PCl_5 bei der Darstellung, so enthält das Destillat meist auch schwer entfernbare flüchtige P-Verbindungen[1016]). Daher stimmmen die Werte für die physikalischen Eigenschaften, die von verschiedenen Autoren stammen, wenig untereinander überein.

Physikalische Eigenschaften. Chlorsulfonsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, die an feuchter Luft wegen der leichten Zersetzbarkeit durch Wasser stark raucht. Die Dichte beträgt nach Thorpe[834]), dessen Präparat aber möglicherweise ein wenig verunreinigt war, bei 0^0 D_4^0 1,7847, nach Sanger u. Riegel[1020a]) $D_4^{20} = 1{,}753$, $D_4^0 = 1{,}784$, die Ausdehnung kann zwischen 0^0 und dem Siedepunkt durch die Formel $V_t = V_0\,(1 + 90505 \cdot 10^{-8} t + 11865 \cdot 10^{-11} t^2 + 2394 \cdot 10^{-12} t^3)$ wiedergegeben werden, sodaß das Molekularvolumen beim Siedepunkt 75,05 beträgt. Nach derselben Formel würde sich die Dichte für 18^0 zu 1,7793 berechnen, was mit dem älteren Wert von Michaelis[951]) (1,776) annähernd stimmt, dagegen von Messungen Nasinis[365]) ($D^{14} = 1{,}7633$) und Waldens[1022]) ($D_{25}^{25} = 1{,}7875$) abweicht. Der Siedepunkt von Chlorsulfonsäure unter Atmosphärendruck läßt sich wegen der eintretenden Dissoziation schwer genau bestimmen; er liegt zwischen $151{,}5^0$ und 155^0; wahrscheinlich näher der niedrigeren Zahl. Abgesehen von der ungefähren obsoleten Messung Williamsons[953]) fand Michaelis[951]) für den korrigierten Siedepunkt $158{,}4^0$ und Thorpe[834]), der sein Präparat auf die gleiche Weise (aus Schwefelsäure mit $POCl_3$) darstellte, aber vielleicht sorgfältiger fraktionierte, $155{,}3^0$. Dagegen fanden Beckurts und Otto[1019]) Siedepunkte zwischen $151{,}7^0$ und $152{,}7^0$, Billitz und Neumann[998]) zwischen 154^0 und 158^0, Behrend 153^0, Clausnitzer[977]) bei 736 mm Druck 150^0—151^0, also auf Atmosphärendruck bezogen etwa $152{,}5^0$, Ogier[1012]) 150^0—151^0 und Walden bei 775 mm Druck etwa 150^0—151^0, also reduziert etwa 150^0, Sanger und Riegel[1020a]) bei 765 mm 151^0—152^0. Schließlich hat Besson[1010]) für sehr sorgfältig gereinigtes Sulfurylhydroxylchlorid einen Siedepunkt von 152^0 bei 765 mm gefunden, was reduziert $151{,}8^0$ ergeben würde.

Die Dampfdrucke unterhalb einer Atmosphäre hat Clausnitzer[979]), [977]) dynamisch gemessen. Nach seiner graphischen Darstellung der Dampfdruckkurve wäre der Dampfdruck bei 141^0 500 mm, bei 148^0 655 mm, bei 151^0 725 mm, bei $152{,}5^0$ 765 mm, bei 156^0 830 mm, doch ist es fraglich, ob sein Präparat sehr rein gewesen ist. Walden fand bei 78^0 einen Druck von etwa 21 bis 22 mm, Besson[1010]) bei 65^0 15 mm, Sanger und Riegel[1020a]) bei 74^0—75^0 19 mm bei 60^0—64^0 2—4 mm.

Die Verdampfungswärme von Chlorsulfonsäure beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck beträgt nach Ogier[1012]) 12860 cal für 1 Mol. bei 158^0. Das würde eine sehr hohe Troutonsche Konstante geben, was auf starke Assoziation im flüssigen Zustand deutet.

Versuche, den Erstarrungspunkt von Sulfurylhydroxylchlorid, das leicht kristallisiert[1020a]), genau zu messen, gelangen bis jetzt nicht. Er soll nach Besson[1010]) jedenfalls tiefer als -80^0, nach Sanger und Riegel[1020a]) zwischen -81^0 und -80^0 liegen.

Die spezifische Wärme flüssiger Chlorsulfonsäure beträgt nach Ogier[1012]) zwischen 15^0 und 80^0 0,282.

Die Lichtbrechungszahl für die D-Linie bei 14^0 maß Nasini[365]) zu 1,4371; das ergibt eine Molekularrefraktion $MR_D = 17{,}3$.

Entsprechend dem Charakter von $SO_2(OH)Cl$ als Säure ist das elektrische Leitvermögen beträchtlich. Als kleinsten erreichbaren Wert für die spezifische Leitfähigkeit fand Walden[1022]) etwa $0{,}16 \cdot 10^{-3}$.

Sulfurylhydroxylchlorid vermag als Lösungsmittel eine Reihe von anorganischen Salzen und von Salzen organischer Ammoniumbasen aufzulösen. Das Dissoziationsvermögen ist ziemlich gering und die Werte für das molekulare Leitvermögen sind mäßig groß. Genaue Werte lassen sich kaum feststellen, da infolge des Säurecharakters der Verbindung meist unter Farbenänderung chemische Reaktion eintritt.

In flüssigem Schwefeldioxyd scheint sich nach Walden[861]) Sulfurylhydroxylchlorid ohne Reaktion zu einer schwach leitenden Lösung aufzulösen.

Die Bildungswärme aus festem Schwefeltrioxyd und gasförmigem Chlorwasserstoff:

$$(SO_3)_{\text{fest}} + (HCl)_{\text{gasf}} \rightarrow (SO_2OHCl)_{\text{flüssig}}$$

hat Ogier[1012]) zu 14400 cal bestimmt. Die Bildungswärme aus den Elementen (Schwefel als fester rhombischer Schwefel, die anderen Elemente gasförmig genommen) ist somit für die flüssige Verbindung 140200 cal.

Beim Erhitzen zersetzt sich Chlorsulfonsäure, vielleicht schon unterhalb des Siedepunktes bei Atmosphärendruck[977]) und jedenfalls wenig darüber: aber diese Zersetzung ist keinesfalls eine einfache. Unter den Dissoziationsprodukten finden sich Chlorwasserstoff, Schwefeltrioxyd, Sulfurylchlorid und mit steigender Temperatur immer mehr Schwefeldioxyd und Chlor neben Wasserdampf. Es ist wahrscheinlich, daß die Dissoziation (wie schon Williamson[953]) vermutet hat) zunächst zu Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff, also bis zu einem Gleichgewicht

$$HSO_3Cl \rightleftarrows SO_3 + HCl$$

führt. Dieses Gleichgewicht liegt bei gewöhnlicher Temperatur, wie man schon aus den Darstellungsmethoden (s. S. 318) schließen kann, praktisch auf der Seite von SO_3HCl. Möglich, daß (worauf z. B. das Rauchen an feuchter Luft deutet) schon bei Zimmertemperatur meßbare Konzentrationen der Dissoziationsprodukte vorhanden sind. Jedenfalls wird die Dissoziation nach den Versuchen Ruffs[897]) beim Siedepunkt schon vorgeschritten gefunden, sobald man sich von den langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten in diesem System, das stets schwefelsäuretrocken ist, unabhängig macht. Sicher ist ferner, daß die Reaktion bei der Bildung von SO_3 und HCl nicht selten stehen bleibt. Ob nun diese beiden Stoffe bei der erhöhten Temperatur sich, wie Ruff zu meinen scheint, zu Sulfurylchlorid und Wasserdampf umsetzen, oder ob sich nicht vielmehr primär das Gleichgewicht

$$SO_3 + 2\,HCl \rightleftarrows SO_2 + H_2O + Cl_2$$

einstellt[1019]) und $SO_2 + Cl_2$ erst sekundär unter günstigen Bedingungen Sulfurylchlorid bilden[977]), scheint noch nicht entschieden[1020a]). Jedenfalls entstehen beträchtliche Mengen von Sulfurylchlorid, wenn man Chlorsulfonsäure im Einschmelzrohr auf 180^0 erhitzt (Behrend[975]), oder schon bei niedriger Temperatur, wenn man nach dem Vorschlag von Ruff und Wohl[974]),[897]) durch Zusatz von Katalysatoren für die Einstellung der Gleichgewichte sorgt.

Als solche Katalysatoren können eine Reihe von Salzen der Schwermetalle benutzt werden, besonders günstig wirken aber Quecksilber und seine Salze. (Diese letztere Wirkung scheint allerdings nicht ohne Verschiebung des Gleichgewichts vor sich zu gehen[897],[972]). Beim Siedepunkte des Anilins ist die Dissoziation noch nicht vollständig[1020a].

Infolge dieser Zersetzungen geben natürlich die Bestimmungen der Dampfdichte von Chlorsulfonsäure[976],[1012],[1016],[954]) kein Bild über die Lage des Gleichgewichts, um so weniger, als sie z. T. nach V. Meyers Verfahren vorgenommen wurden, und in keinem Fall durch Zusatz von Katalysatoren für die richtige Einstellung des Gleichgewichts Sorge getragen worden war.

Chemisches Verhalten. Der leichten Dissoziierbarkeit von Chlorsulfonsäure entspricht auch ihr chemisches Verhalten. Mit Wasser reagiert sie schon bei Zimmertemperatur äußerst heftig unter explosionsartigem Aufzischen und starker Wärmeentwicklung. Es bilden sich Schwefelsäure und Chlorwasserstoff[953], [1020a]. Auch Chlor und SO_2 entstehen dabei in kleinen Mengen. Auf eine Reihe von Elementen: Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn wirkt Sulfurylhydroxylchlorid energisch chlorierend ein[982]. Selbst Kohlenstoff wird bei erhöhter Temperatur unter Bildung von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd angegriffen[982].

Schwefelwasserstoff wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Chlorsulfonsäure zersetzt; nach Prinz[830] entsteht dabei wahrscheinlich primär Schwefelsäure und Sulfurylchlorid, das dann in bekannter Weise auf H_2S einwirkt. Mit Schwefelkohlenstoff reagiert Chlorsulfonsäure erst beim Erwärmen, indem sie ihn zu Kohlenoxysulfid oxydiert[1018]. Mit Selentetrachlorid entsteht Schwefelselenoxytetrachlorid (s. Seite 753). Phosphorpentoxyd[998],[1012] oder Phosphorpentachlorid entziehen der Chlorsulfonsäure Wasser; es entsteht Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$, das aber langsam durch weitere Einwirkung von PCl_5 in $SOCl_2$ und SO_2 übergehen kann (s. weiter unten).

Nach Thorpe[964] vermag Chlorsulfonsäure Silbernitrat unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in AgCl und Nitrososulfonsäure zu überführen. Über die Einwirkung auf andere Nitrate vgl. Williams[960].

Mit Äthylalkohol entsteht Äthylschwefelsäure und Schwefelsäureäthylester[1023]. Über andere Reaktionen mit organischen Verbindungen vgl. [1017],[1024],[1002],[1023],[1016],[1019]. SO_3HCl wird in der organischen Chemie hauptsächlich zur Einführung der Sulfogruppe (HSO_3) benutzt.

Der Säurecharakter der Chlorsulfonsäure tritt wegen ihrer leichten thermischen Dissoziierbarkeit bei allen diesen Reaktionen nicht in den Vordergrund; sie ist wahrscheinlich nur eine schwache Säure. Die Salze sind offenbar sehr unbeständig. Das Natriumsalz konnten Williamson und später Ruff[897] durch Lösen von Natriumchlorid in der Säure erhalten, wobei Chlorwasserstoff entweicht. Dieses nicht näher beschriebene Natriumsalz (wahrscheinlich $SO_2(ONa)Cl$) wird durch Wasser schon in der Kälte rasch zu Chlorwasserstoff und Natriumhydrosulfat[1017],[897] hydrolysiert; beim Erhitzen für sich dissoziieren die Salze unter Entwicklung von Cl_2 und SO_2 [1017]. Ephraim und Gurewitsch[991] haben das Ammoniumsalz $ClSO_3NH_4$ in Form weißer Kriställchen vom Schmelzpunkt ca. 152° auf einem eigentüm-

lichen Umwege, nämlich bei der Reaktion von Thionylchlorid mit Amidosulfonsäure erhalten.

Mit feinverteiltem Tellur[1020a]) gibt Chlorsulfonsäure eine sherryrote Farbe, die einige Stunden bestehen bleibt, allmählich in purpurn, dann in rötlich umschlägt und schließlich ganz verschwindet. Mit feinverteiltem Selen gibt sie eine grüne Farbe, die zuerst hellgrün wird, dann in gelb übergeht und hierauf gleichfalls verschwindet.

Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$, entsteht durch Entziehung einer Molekel Wasser aus 2 Molekeln Chlorsulfonsäure, ist demnach als Anhydrid der Chlorsulfonsäure oder Dichlorid der Pyroschwefelsäure $Cl(SO_2)O(SO_2)Cl$ aufzufassen*). Die Wasserentziehung kann durch Phosphorpentachlorid[997]), [951]) oder Phosphorpentoxyd[998]),[999]) erfolgen. In diesen Fällen erhält man jedoch Pyrosulfurylchlorid gemischt mit überschüssiger Chlorsulfonsäure und mit Phosphorverbindungen, von denen es sich nur schwierig trennen läßt. Man benutzt daher zur Darstellung nicht dieses Verfahren, sondern vorzugsweise den Umstand, daß Schwefeltrioxyd durch Einwirkung starker Chlorierungsmittel niemals in Sulfurylchlorid, sondern immer unter Kondensation in Pyrosulfurylchlorid übergeht. So erhält man dieses aus SO_3 durch Behandeln mit Schwefelchlorür nach Rose[1000]), der wohl zuerst $S_2O_5Cl_2$ in annähernd reinem Zustand in Händen gehabt hat, mit Schwefelchlorür und Chlor, mit Tetrachlorkohlenstoff [1001]),[1002]),[893]),[1003]),[1020a])**), mit Hexachloräthan[1002]), [1004]), mit Chloroform (neben SO_3HCl [1002])) oder mit Siliciumtetrachlorid[1005]),[1020a]). Auch bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid[1000]) oder[951]) von Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur auf SO_3 erhält man primär Pyrosulfurylchlorid. Schließlich kann man beim Erhitzen von Siliciumchloroform $SiHCl_3$ und Schwefelsäure[1006]) neben Chlorsulfonsäure $S_2O_5Cl_2$ in guter Ausbeute erhalten. Eines näheren Studiums wert ist die von Michaelis[893]),[997]),[938]) gefundene Reaktion, wonach Schwefeltrioxyd auch durch Einwirkung von Thionylchlorid in Pyrosulfurylchlorid übergeführt werden kann, was auch Moureu[959]) bestätigt. Verwickelter ist der Verlauf der Reaktion[1007]), wonach Natriumchlorid beim Erhitzen mit SO_3 oder mit verhältnismäßig leicht dissoziierbaren Sulfaten, wie $Na_2S_2O_7$ oder $FeSO_4$ [1008]) Pyrosulfurylchlorid bildet.

Man stellt das Pyrosulfurylchlorid am besten nach Rose aus Schwefeltrioxyd und Schwefelchlorür dar und reinigt es durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck; aber auch dadurch gelingt es nicht, die letzten Spuren von Chlorsulfonsäure, die sich fast bei allen Reaktionen neben Pyrosulfurchlorid bildet, zu entfernen. Nach Besson[1010]) soll man, um das Chlor zu entfernen, zunächst mit Quecksilber schütteln, dann unter Zusatz von P_2O_5 fraktioniert destillieren, das etwa vorhandene Chlorsulfonsäure in Pyrosulfurylchlorid überführt, auf dieses selbst aber nur langsam und unter Bildung von $SOCl_2$ einwirkt, das durch seinen viel niedrigeren Siedepunkt leicht entfernbar ist. Prandtl und Borinski[1011]) ziehen für die Reindarstellung von $S_2O_5Cl_2$ vor, SO_3 in CCl_4 zu lösen und die braune Lösung erst zu fraktionieren, dann zur Zerstörung von Chlorsulfonsäure mit Wasser zu behandeln, das auf $S_2O_5Cl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam einwirkt;

---

*) Für diese symmetrische Konstitution spricht auch, daß es keinesfalls gelingt, Pyrosulfurylchlorid durch direkte Vereinigung von SO_3 und SO_2Cl_2 darzustellen.

**) Hierher gehört auch die Beobachtung[1009]), daß leicht dissoziierbare Sulfate beim Erhitzen zur Rotglut im CCl_4-Dampf neben anderen Produkten $S_2O_5Cl_2$ liefern.

dieses Verfahren hat offenbar den Vorteil, die Entstehung von flüchtigen Phosphorverbindungen ganz zu vermeiden.

Physikalische Eigenschaften. Pyrosulfurylchlorid ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, klare, leicht bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft wenig oder gar nicht raucht[1011]) und trübe wird, wenn man wenig Wasser hinzusetzt. Es kristallisiert leicht bei niederer Temperatur[1020a]). Die älteren Angaben über die Eigenschaften sind unzuverlässig und zum Teil unsicher, weil man lange Zeit nicht darauf geachtet hat, Pyrosulfurylchlorid von der beigemengten Chlorsulfonsäure zu befreien, ja es sogar mit dieser Verbindung, deren Dampfdruckkurve und Dichte sehr nahe denen von $S_2O_5Cl_2$ liegen, vielfach verwechselt hat. Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen diesen in vielen physikalischen Eigenschaften ähnlichen Verbindungen ist das Verhalten gegen Wasser. Während Chlorsulfonsäure mit Wasser äußerst stürmisch unter lebhaftem Aufzischen reagiert, ist Pyrosulfurylchlorid gegen Wasser verhältnismäßig beständig.

Sicherlich falsch sind daher die Angaben von Rosenstiehl[1007]) und Schützenberger[1001]), deren Präparate mit Wasser sehr heftig und momentan reagierten, also jedenfalls viel Chlorsulfonsäure enthielten. Auch die von Rose[1000]), von Armstrong[1002]) und von Ogier[912]) gefundenen physikalischen Werte sind wegen der mangelhaften Reinigung des Pyrosulfurylchlorids unzuverlässig. Auffallend ist dagegen, daß auch die neueren von Konowaloff[507]), Thorpe[831]), Heumann und Köchlin[954]), Besson[1010]), Prandtl, und Borinski[1011]) sowie Sanger und Riegel[1020a]) angegebenen Messungen von Siedepunkt und Dichte, die an anscheinend sehr sorgfältig gereinigtem Pyrosulfurylchlorid ausgeführt wurden, stark auseinandergehen:

Autor	Siedepunkt	Siedepunkt, reduziert auf 760 mm etwa	Dichte $D^0/_4$	Dichte $D^{18}/_4$
Konowaloff[607]),[1013])	152,5° bei 740 mm 153° „ 752 „	153,5°	1,872	—
Thorpe[834])	— —	139,6°	1,8585	1,826*)
Heumann u. Köchlin[954]), Billitz u. Heumann[998])	147° „ 710 „	149°	—	—
Besson[1010])	53° „ 15 „ 142,5° „ 765 „	142°	—	—
Prandtl u. Borinski[1011])	150,7° „ 730,5 „	153°	1,876	1,844
Sanger u. Riegel[1020a])	152,5—153° bei 766,0 mm	—	1,872	1,837**)
	56—57° bei 19 mm	—	—	—

Eine Entscheidung zwischen diesen Zahlen ist schwer zu treffen, da besonders Besson sein Präparat mit sehr viel Sorgfalt gereinigt hat; es wäre aber möglich, daß nach der Destillation mit P_2O_5 das Pyrosulfurylchlorid durch Phosphorverbindungen verunreinigt ist, und man wird daher vorläufig den Siedepunkt von reinem Pyrosulfurylchlorid unter Atmosphärendruck zu etwa 153° annehmen dürfen.

*) Dieser Wert ist aus Thorpes[834]) Formel für die Ausdehnung $V_t = V_0(1 + 9683 \cdot 10^{-7}t + 8671 \cdot 10^{-10}t^2 + 1867 \cdot 10^{-12}t^3)$ berechnet; das Molekulargewicht beim Siedepunkt wäre demnach 133,55.

**) $D\ ^{20}/_4$.

Die Verdampfungswärme beträgt beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck nach Konowaloff[1013]) 35,12 cal für 1 g, die molekulare Verdampfungswärme daher 7550 cal. Ogiers[912]),[1012]) Wert (13 200 cal) ist vielleicht durch einen Rechenfehler viel zu hoch, zumal die Troutonsche Konstante nach Konowaloff 18,0, nach Ogiers Zahl aber einen höchst unwahrscheinlichen Wert liefern würde.

Bei niedriger Temperatur erstarrt Pyrosulfurylchlorid zu einer weißen Kristallmasse: der Schmelzpunkt soll nach Besson[1010]) bei — 39° liegen. Eine neuere Bestimmung von Sanger und Riegel[1020a]) ergibt hierfür — 37,5° bis 37°.

Die mittlere spezifische Wärme von flüssigem Pyrosulfurylchlorid beträgt nach Ogier[912]) zwischen 15° und 130° 0,258, nach Konowaloff[1013]) zwischen 18° und 80° 0,249, zwischen 21° und 152° 0,254; die letzte Zahl ist zuverlässiger.

Die Bestimmungen der Dampfdichte, wie sie namentlich Billitz und Heumann[998]) und Heumann und Köchlin[954]) vornahmen, zeigen, daß der Dampf von Pyrosulfurylchlorid bei Temperaturen über 160° dissoziiert, und zwar zu Chlor, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, wovon sich Cl_2 und SO_2 unter günstigen Bedingungen beim Abkühlen zu Sulfurylchlorid vereinigen können. Dem scheinen allerdings gleichfalls nach dem Viktor Meyerschen Verfahren ausgeführte Messungen Konowaloffs[507]) zu widersprechen, der weit über dem Siedepunkt normale Werte fand, und die von Prandtl und Borinski[1011]), welche bei 210° noch normale Werte für die Dampfdichte fanden, wonach also die Dissoziation erst oberhalb 200° merklich würde. Auch Sanger u. Riegel fanden [1020a]), daß Pyrosulfurylchlorid beim Siedepunkte, wenn vollkommen trocken, was schwer zu erreichen ist, nicht merklich dissoziiert. Selbst beim Siedepunkte des Anilins ist noch keine merkliche Dissoziation vorhanden. Während Rose[1000]) schon früher ähnliche Werte für die Dampfdichte wie Heumann und Köchlin gefunden hatte, sind die anderen älteren Bestimmungen der Dampfdichte[1000]),[1007]),[1012]),[999]) wertlos, weil sie mit sehr unreinen Präparaten ausgeführt worden sind.

Aus der Wärmetönung bei der Zersetzung von Pyrosulfurylchlorid durch Kalilauge berechnet Konowaloff[1013]) die Bildungswärme der flüssigen Verbindung aus festem rhombischem Schwefel, gasförmigem Sauerstoff und Chlor zu 188200 cal, während Ogier[912]) auf ähnlichem Wege, aber für ein sicher nicht ganz reines Präparat, nur 159400 cal fand. Pyrosulfurylchlorid färbt sich nicht bei Zusatz von feinverteiltem Tellur oder Selen[1020a]).

Chemisches Verhalten. Pyrosulfurylchlorid wird durch Wasser bei Zimmertemperatur nur wenig und langsam angegriffen. Die frühere Meinung[998]),[1012]), daß dabei zunächst schon an feuchter Luft Chlorsulfonsäure entsteht, wurde von Prandtl und Borinski[1011]) bestritten, nach denen die Zersetzung durch Wasser nicht über $SO_2(OH)Cl$, sondern direkt nach dem Schema:

$$S_2O_5Cl_2 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + 2\,HCl$$

erfolgen soll. Doch läßt sich, wie auch später[1020a]) wieder bestätigt wurde, die Wahrscheinlichkeit, daß zunächst langsam Sulfurylhydroxylchlorid gebildet wird, das dann durch Wasser rasch verseift wird, kaum ausschließen. Beim Stehen an feuchter Luft raucht Pyrosulfurylchlorid kaum, wird aber

doch allmählich milchig getrübt, da die gebildete H_2SO_4 in Pyrosulfurylchlorid bei Zimmertemperatur fast gar nicht löslich ist.

Entsprechend der verhältnismäßig leichten Dissoziierbarkeit in SO_3, SO_2 und Chlor wirkt Pyrosulfurylchlorid chlorierend auf Schwefel, Selen, Tellur[1019]), Phosphor, ferner auch auf Antimon, auf Metalle, wie Fe, Cu, Zn[954]), auch langsam auf Au und Platin[1008]), Quecksilber soll jedoch erst bei Temperaturen über etwa 60° durch Pyrosulfurylchlorid angegriffen werden[1010]). Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden durch $S_2O_5Cl_2$ zu Brom bzw. Jod oxydiert, wobei ferner SO_2, HCl und SO_2, im letzten Fall durch sekundäre Reaktion mit J auch H_2 und S entstehen. Schwefelwasserstoff wird erst bei höherer Temperatur durch Pyrosulfurylchlorid in Schwefel oder Schwefelchlorür übergeführt. In allen diesen Fällen entsteht auch Chlorsulfonsäure als Nebenprodukt. Besson[1010]), der diese Reaktionen studiert hat, hat auch gefunden, daß Phosphorwasserstoff zu P_4S_3 und Metaphosphorsäure oxydiert wird.

Durch Phosphorpentoxyd wird Pyrosulfurylchlorid bei Zimmertemperatur langsam angegriffen und gibt dabei ein Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid[1010]),[893]). Auch Phosphortrichlorid wirkt schon in in der Kälte zersetzend unter Bildung von SO_2 und $POCl_3$ ein[996]).

In der organischen Chemie kann Pyrosulfurylchlorid zur Einführung der Sulfogruppe und vor allem zum Chlorieren dienen[954]),[993]).

Schwefel-Brom-Verbindungen.

Im Gegensatz zu den 3 Schwefelchloriden ist nur ein einziges, und zwar das niederste Schwefelbromid S_2Br_2 existenzfähig. Vom vierwertigen Schwefel kennt man nur die Oxyverbindungen $SOBr_2$ und SOClBr, vom sechswertigen Schwefel keine Bromverbindung.

Schwefelbromür, S_2Br_2. Beim Eintragen von Schwefel in Brom löst er sich unter geringer Wärmeentwicklung auf, und es entsteht eine tiefrote Flüssigkeit, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Verbindung S_2Br_2 enthält. Balard[899]) hat die Substanz zuerst dargestellt, Rose[901]) erkannte, daß sie sich bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillieren läßt und hielt dafür, daß es sich um eine Lösung oder doch um eine „äußerst lockere" Verbindung handle. Michaelis und Muir[902]) schlossen aus den annähernd konstanten Siedepunkten von 190°—220° bei wiederholtem Destillieren unter gewöhnlichem Druck auf eine definierte Verbindung, was aber um so weniger beweiskräftig ist, als die Destillate nie die genaue Zusammensetzung S_2Br_2 hatten. Muir hat auch[902]) durch die Flüssigkeit bei konstanter Temperatur Kohlensäure geleitet und will danach die gleiche Zusammensetzung gefunden haben; doch dem widersprechen ähnliche Versuche von Hannay[903]), der daraus und aus der annähernd regelmäßigen Abnahme der Dichte der Bromlösung bei Zusatz von Schwefel (wie sie auch Ruff und Winterfeld später[904]) bestätigten) folgerte, daß Schwefel und Brom keine Verbindung miteinander eingehen. Andererseits zeigte er[903]), daß die amorphe Form, in der der Schwefel beim Verdampfen des Broms zurückbleibt, und einige chemische Reaktionen für die Existenz von Schwefelbromür sprechen, das, wie er richtig erkannte, schon bei + 15° einen meßbaren Dissoziationsdruck hat, ja, er hat qualitativ mit Hilfe des Absorptionsspektrums des Broms diese Dissoziation verfolgen können.

Ruff und Wenzel[905]) konnten durch Erwärmen von Brom mit einem Überschuß von Schwefel im Einschmelzrohr und Destillation unter sehr geringem Druck Schwefelbromür völlig rein darstellen und bewiesen, daß eine wohldefinierte Verbindung vorliegt. Daß dieser die Molekulargröße S_2Br_2 zukommt, geht, abgesehen von der Analogie mit S_2Cl_2, aus den kryoskopischen und ebullioskopischen Messungen von Beckmann[854]),[906]) hervor, wonach die Schwefelmolekeln in Bromlösung nur bis zu S_2 aufgespalten werden, und aus den Versuchen von Oddo und Tealdi[852]), die für Schwefelbromür in Phosphoroxychlorid kryoskopisch das der Formel S_2Br_2 zukommende Molekulargewicht fanden.

Außer durch Synthese entsteht Schwefelbromür nach Snape[907]) auch mehr oder minder verunreinigt mit den Dissoziationsprodukten bei der Umsetzung von Schwefelchlorür mit Kaliumbromid.

Physikalische Eigenschaften. Schwefelbromür ist eine granatrote Flüssigkeit von der Dichte 2,6355 bei 20°[907]), (nach Hannay[908]),[903]) wäre die Dichte bei 15° 2,629 oder bei 4° 2,628, nach Becquerel[846]), der offenbar nur ein sehr unreines bromhaltiges Präparat in Händen hatte, 2,696). Schwefelbromür erstarrt bei tiefer Temperatur zu einer roten kristallinischen Masse. Der Schmelzpunkt[904]) liegt bei —46°, der Siedepunkt unter Atmosphärendruck läßt sich nicht erreichen, weil Schwefelbromür schon vorher beträchtlich dissoziiert ist. Der Dampfdruck bei 20° ist nach Ruff und Winterfeld 2,9 mm (dagegen nach denselben Autoren bei 52,5° angeblich 0,145, bei 54° 0,18, bei 57°—58° 0,2 mm).

Schwefelbromür gehört zu den stark lichtbrechenden Flüssigkeiten; die Brechungszahl von flüssigem S_2Br_2 ist nach Ruff und Winterfeld[904]) bezogen auf rotes Licht von der Wellenlänge 0,782 μ $n = 1,208$ (Temperatur nicht angegeben)*), während Becquerel[846]) allerdings für ein offenbar sehr unreines Präparat n bezogen auf rotes Li-Licht ($\lambda = 0,671\ \mu$) $n = 1,7630$ gefunden hat; die Abweichung dürfte durch Verunreinigung des Becquerelschen Präparates mit den Dissoziationsprodukten erklärbar sein. Das Absorptionsspektrum zeigt ein scharfes Band im roten Gebiet zwischen den Wellenlängen 0,652 μ und 0,782 μ mit dem Maximum bei 0,782 μ. Die magnetische Rotation (bezogen auf rotes Licht und CS_2 als Einheit) soll nach Becquerel 1,942 betragen.

Die Bildungswärme von Schwefelbromür ist gering[854]). Beim Auflösen von festem (rhombischem) Schwefel in flüssigem Brom beträgt die Wärmetönung nach Ogier für 1 Mol S_2Br_2 etwa 2000 cal, somit, wenn man den Thomsenschen Wert der Verdampfungswärme von Brom einsetzt:

$$S_{2\,\text{fest krist.}} + Br_{2\,\text{gasf.}} \rightarrow S_2Br_{2\,\text{fest}} + 8500\ \text{cal};$$

diese Zahl ist jedoch ziemlich unsicher. Schwefelbromür löst sich in flüssigem Schwefel zu einer gelben Lösung, deren elektrische Leitfähigkeit ziemlich beträchtlich ist. Es ist nach Walden[861]) für

v =	51,8	382,1	4862 l/Mol
s	3,122	12,43	43,00 $Ohm^{-1}\,cm^{-1}$.

*) In der Arbeit von R. und W. ist offenbar durch einen Rechenfehler der Brechungsindex $n = 2,6268$ angegeben; aus den dort angegebenen Zahlen berechnet sich der obige Wert. Die falsche unmögliche Zahl ist auch in Lehrbücher übergegangen z. B. in Gmelin-Krauts Handbuch I/2 p. 275; Heidelberg 1898.

und zwar nimmt er eine Ionenspaltung:

$$S_2Br_2 \rightarrow S_2Br^{\cdot} + Br' \rightarrow S_2^{\cdot\cdot} + 2\,Br'$$

an, was freilich vorläufig noch rein hypothetisch ist.

Chemisches Verhalten. Schwefelbromür wird durch Wasser (sogar schon durch die Feuchtigkeit der Luft) allmählich zersetzt, doch ist die Zersetzungsgeschwindigkeit sehr gering[909]). Dabei bildet sich Schwefeldioxyd und Bromwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel. Mit verdünnter Kalilauge geht die Zersetzung schneller vor sich, doch scheinen dabei auch kleine Mengen von Polythionaten zu entstehen; rasch und glatt erfolgt die Zersetzung bei Zusatz von Natriumhydrocarbonat zu der wässerigen Lösung. Phosphor, Metalle (K, Na, Al, Sb) reagieren heftig mit Schwefelbromür. Arsen gibt dunkelrote Kristalle einer Doppelverbindung vom Schmelzpunkt -17^0 und der Dichte (flüssig) 2,789, die, von Hannay entdeckt, bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Jodchlorid gibt unter doppelter Umsetzung Schwefelchlorür und Bromjodid[908]). Sulfide werden durch Schwefelbromür zu Polythionaten reduziert, während freies Brom sie zu Sulfaten oxydieren würde[910]).

Schwefelbromür und Brom. Schwefelbromür löst Brom reichlich auf, und es wurde verschiedentlich in Analogie mit dem Verhalten von Schwefelchlorür vermutet, daß in der Lösung höhere Schwefelbromide entstehen. Dagegen spricht zunächst, daß die Auflösung von Brom in Schwefelbromür nach Ogier[839]) ohne eine wesentliche Wärmetönung (mit etwa 500 cal für das erste und nahezu 0 für das folgende Mol Brom) erfolgt, und daß, wie Muir[902]) fand, durch ein inertes Gas, z. B. Kohlendioxyd, der Überschuß von Brom auch bei tieferer Temperatur leicht immer wieder bis zur ungefähren Zusammensetzung von Schwefelbromür entfernt werden kann. Hannay hat aus seinen ausführlichen physikalisch-chemischen Untersuchungen[908]),[903]) nur schließen können, daß, wenn andere Schwefelbromverbindungen außer S_2Br_2 überhaupt beständig sind, sie schon bei 0^0 und normalem Druck sehr stark dissoziiert sein müssen.

Andererseits hat Michaelis bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf ein Gemisch von PCl_3 und Brom eine dunkle Flüssigkeit erhalten, die angeblich zunächst einen ziemlich konstanten Siedepunkt von 115^0 zeigte, bei nochmaligem Destillieren aber zu Brom und Schwefelbromür zerfiel, und für die er die Zusammensetzung SBr_4 (Schwefeltetrabromid) aus der Darstellungsweise annahm. Dies war natürlich ebensowenig stichhaltig*) wie die chemischen Gründe, die Spring und Lecrenier[910]) für die Existenz eines Schwefeldibromids anführten; in der Tat konnten Ruff und Winterfeld[904]) in einer ausführlichen Untersuchung erweisen, daß stärker bromierte Verbindungen des Schwefels als Schwefelbromür S_2Br_2 nicht existieren. Das spezifische Gewicht der Mischungen bei Zusatz von Brom zu Schwefelbromür nimmt einfach geradlinig zu; daß bei gewöhnlichen Temperaturen kein höheres Schwefelbromid existiert, wird durch den regelmäßigen Verlauf der Kurve für die Abhängigkeit des Dampfdruckes von Schwefelbromür-Brom-Mischungen bei 20^0 von der Zusammensetzung sehr wahrscheinlich gemacht, und schließlich spricht die Schmelzpunktskurve gegen die Existenz einer höher bromierten Verbindung bei tieferen Temperaturen. Der Schmelzpunkt -46^0

---

*) Diese Flüssigkeit dürfte wohl Thionylchlorobromid (s. S. 328) gewesen sein.

von Schwefelbromür wird durch Zusatz von Brom erniedrigt bis zu einem eutektischen Punkt bei —60°, der etwa 80 Proz. Gesamt-Brom-Gehalt entspricht; von da ab steigt die Schmelzpunktskurve bei Zusatz von Brom wieder, allerdings in etwas unregelmäßiger Weise, aber ohne Anhaltspunkte für die Existenz eines Schwefeldibromids oder eines Schwefeltetrabromids zu geben.

Über die Anwendung von Schwefelbromür zur Bromierung organischer Verbindungen vgl. [879]).

Thionylbromid, $SOBr_2$, läßt sich nach den analogen Verfahren wie Thionylchlorid, z. B. aus SO_2 und PBr_5, nicht darstellen [912]). Dagegen entsteht es nach Hartog und Sims [913]) bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf Natriumbromid. Nach Besson [911]),[914]) erhält man, wenn man statt Natriumbromid Aluminiumbromid verwendet, Thionylbromid in guter Ausbeute, aber gemischt mit Chlorbromthionyl und Schwefelbromür; noch besser ist es, trockenen Bromwasserstoff bei erhöhter Temperatur auf Thionylchlorid einwirken zu lassen*). Man vertreibt den entstandenen Chlorwasserstoff und trennt die Flüssigkeiten durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck. Es ist sehr schwierig, die letzten Spuren von Schwefelchlorid, das bei der Darstellung als Nebenprodukt entsteht, zu entfernen.

Reines Thionylbromid ist eine rotgelbe Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Druck nur unter Zersetzung siedet, unter 40 mm Druck bei 68°. Es erstarrt bei —50° [914]). Die Dichte von flüssigem Thionylbromid ist bei 18° $D^{18}_{18} = 2{,}68$ nach Hartog und Sims, nach Besson (dessen Präparat sicher reiner war) bei 0° $D^0_4 = 2{,}61$. Thionylbromid dissoziiert schon unterhalb 150° weitgehend zu SO_2, Brom und Schwefelbromür. Es wird durch Wasser glatt zersetzt; auch Quecksilber zersetzt es schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet Mercurobromid, Schwefeldioxyd und Schwefel.

Thionylchlorobromid, SOClBr, hat Besson [911]) durch fraktionierte Destillation der Produkte der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Thionylchlorid als lichtgelbe Flüssigkeit von der Dichte $D^0 = 2{,}31$ dargestellt. Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck liegt bei 115°, doch ist bei dieser Temperatur die Dissoziation in Thionylchlorid, Schwefeldioxyd, Brom und Schwefelbromür beträchtlich, die schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich ist und über 180° vollständig wird. Thionylchlorobromid ist also, wie es scheint, noch beständiger als Thionylbromid, während a priori anzunehmen gewesen wäre, daß es in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen Thionylchlorid und Thionylbromid einnimmt.

Durch Wasser wird Thionylchlorobromid rasch zu den entsprechenden Säuren zersetzt; Quecksilber greift es schon in der Kälte langsam an unter Bildung von Mercurobromid, Thionylchlorid, Schwefeldioxyd und Schwefelabscheidung.

Sulfurylbromid, das Analogon von Sulfurylchlorid, ist nicht bekannt. Odlings Angaben (1854), wonach sich Schwefeldioxyd und Brom in direktem Sonnenlicht vereinigen, sind nach den eingehenden Versuchen Melsens [916]) falsch, und auch andere Katalysatoren erwiesen sich als wirkungslos. Auch weitere Versuche, diese Verbindung darzustellen, schlugen fehl [917]),[970]),[977]),[979]),[987]). Ebenso vergeblich waren die Bemühungen [977]),[979]), Schwefelsäure zu bromieren und eine Monobromsulfonsäure darzustellen. Wenn diese Verbindungen überhaupt existenzfähig sind, so sind sie sicher schon bei niedriger Temperatur weitgehend dissoziiert.

---

*) Vielleicht hat auch Michaelis [915]) unter den Produkten der Einwirkung von Brom auf Thionylanilin Thionylbromid in den Händen gehabt.

Schwefel und Jod.

Es gibt keine definierte Schwefel-Jod-Verbindung. Die verschiedentlich beschriebenen angeblichen Verbindungen S_2J_2, S_3J_2 und SJ_9, braune oder schwarze, meist kristallinische Stoffe, waren sicher nur Gemische. Gay-Lussac[918]) hat schon darauf hingewiesen, daß beim Zusammenbringen von Jod und Schwefel fast keine Wärmetönung zu beobachten ist (vgl.[919]), und Ogier[839]) hat nachgewiesen, daß, falls eine Verbindung zwischen Jod und Schwefel existieren würde, deren Bildungswärme null wäre; die Lösungswärme des Gemisches in Schwefelkohlenstoff ist gleich der Summe der Lösungswärmen der Elemente. Trotzdem glaubten Landolt und vom Rath[920]) und später Lamers[921]) eine kristallinische Verbindung SJ_6 durch Verdampfen von Lösungen von Jod und Schwefel in Schwefelkohlenstoff hergestellt zu haben, während Linebarger[922]) durch Verdampfen konzentrierter Schwefelkohlenstofflösungen der beiden Elemente unterhalb $+10^0$ eine Verbindung S_2J_2 erhalten haben will, die er freilich nicht näher kristallographisch untersucht hat. Aber Mac Leod[923]) hat für die Rathschen Kristalle und Mac Ivor[924]) auch für die von Linebarger[922]) gezeigt, daß es sich nur um mechanische Gemenge handeln kann. Jod verdampft daraus schon beim Pulvern und läßt sich durch Jodkaliumlösung glatt extrahieren, wobei kristallisierter rhombischer Schwefel hinterbleibt, während aus einer Verbindung wenigstens primär amorpher unlöslicher Schwefel zu erwarten wäre. Daß eine Verbindung von Schwefel und Jod auch in den verdünnten CS_2-Lösungen nicht existiert, ist schon deshalb wahrscheinlich, weil die Farbe der Lösungen dieselbe ist wie die von reinem Jod in Schwefelkohlenstoff[856]); sicher nachgewiesen wurde das aber durch die ebullioskopischen Bestimmmungen des Molekulargewichtes (Ephraim[925])) und durch die von Olivari[926]) festgestellte Tatsache, daß die Löslichkeit von Jod in Schwefelkohlenstoff (und auch in Chloroform) durch Zusatz von Schwefel keineswegs verändert wird.

Durch Zusammenschmelzen von Jod und Schwefel meinten Gay-Lussac[918]), Rose[901]), Prunier[927]) u. a. Schwefeljodide erhalten zu haben. Hatte schon Sestini[928]) vermutet und Mac Ivor[929]),[930]) durch die leichte Extrahierbarkeit des Jods und durch Gründe chemischer Natur wahrscheinlich gemacht, daß man auch auf diese Weise keine Verbindung von Jod und Schwefel erhalten kann, so wird dies durch die physikalisch-chemimischen Untersuchungen von Beckmann[931]), Smith und Carson[930a]), Boulouch[932]), Ephraim[925]) und Olivari[926]) mit voller Sicherheit bewiesen. Olivari[926]) fand, daß die Abhängigkeit der Dichte von Schwefel-Jod-Gemischen von deren Zusammensetzung bei 24^0 genau linear verläuft. Auch erhielt er in Übereinstimmung mit gleichen Versuchen Beckmanns[856]),[931]),[931a]) kryoskopisch in schmelzendem Jod für Schwefel das Molekulargewicht 256 entsprechend S_8, so daß also die Schwefelmolekel in der Schmelze keine Aufspaltung erleidet. Ebenso fanden Beckmann und Platzmann[931a]) für in Schwefel gelöstes Jod kryoskopisch die Formel J_2.

Andererseits hatte Lineberger[922]) für die Schmelzkurve von Schwefel-Jod-Gemischen unter anderem folgende Zahlen gefunden:

Atomprozent S	31,03	34,22	41,09	48,92	50,00	63,13	69,72 Proz.
Schmelzpunkt	$67{,}05^0$	$65{,}3^0$	$66{,}0^0$	$66{,}1^0$	$66{,}2^0$	$61{,}1^0$	$67{,}6^0$.

Daraus schloß er auf eine Verbindung S_2J_2 und erklärte die Abflachung der Eutektika zwischen S_2J_2 und den Komponenten durch die Dissoziation der

Verbindung beim Schmelzen. Aber er hat offenbar nicht wirkliche scharfe Schmelzpunkte beobachtet, sondern nur den Beginn des Schmelzens, also den Schmelzpunkt des Eutektikums zwischen Schwefel und Jod. In der Tat haben die genaueren Aufnahmen der Abkühlungsgeschwindigkeits-, Erstarrungspunkts- und Schmelzpunktskurven durch Smith und Carson[930a]), Boulouch[932]), Ephraim[925]) und Olivari[926]) gezeigt, daß sich gar keine Andeutung für die Existenz einer Schwefel-Jod-Verbindung findet, sondern daß die Kurven sehr regelmäßig verlaufen und nur ein Eutektikum zeigen.

Für die Zusammensetzung der eutektischen Mischung und ihren Schmelzpunkt fanden:

	Gewichtsproz. Schwefel	Schmelzpunkt
Boulouch	54,3 Proz.	65,5⁰
Smith und Carson	51,1 „	65,6⁰
Ephraim	52,3 „	65,7⁰
Olivari	51,5 „	65,7⁰.

Die Differenzen sind nur gering. Da die Schmelzpunkte von reinem Schwefel und reinem Jod sehr nahe aneinander liegen, so müßte man nach einer allgemeinen Regel erwarten, daß das Eutektikum bei einem Gehalt von etwa 50 Molprozenten liege. In diesem Falle entspricht die Zusammensetzung der eutektischen Mischung zwar etwa 81 Molprozenten S_2, wenn aber der Gehalt gemäß den kryoskopischen Bestimmungen auf S_8 berechnet wird, in der Tat etwa 52 Molprozenten Schwefel. Ephraim[925]) glaubt, daß Jod mit bis etwa 8 Proz. Schwefel Mischkristalle zu bilden vermag, die anderen genannten Autoren finden hingegen im ganzen Bereich für Jod und Schwefel keine Mischkristalle.

Es wäre noch die Möglichkeit zu erwägen (auf die Pruniers[927]) Versuche deuten könnten), daß Schwefel und Jod sich oberhalb ihrer Schmelzpunkte doch unmittelbar vereinigen könnten; aber dagegen spricht unter anderem, daß Beckmann und Klopfer[931]) ebullioskopisch in siedendem Jod für Schwefel die Molekulargröße S_8, also keine Aufspaltung gefunden haben. Ein weiterer Beweis dafür, daß keine Verbindungen von Schwefel und Jod existieren, folgt aus den Dampfdruckmessungen von Wright[932a]).

Außer durch Lösen und durch Schmelzen haben einige ältere Autoren auch auf chemischem Wege Verbindungen von Schwefel und Jod darzustellen versucht (vgl. auch [879])). Schwefelchlorür reagiert mit Kaliumjodid[907]), mit Äthyljodid[933]) und auch mit Jodwasserstoff, aber dabei entsteht nicht, wie Guthrie[933]) und Hautefeuille[759a]) annahmen, eine Verbindung S_2J_2, sondern ein äquivalentes Gemenge von Jod und Schwefel, das freilich die gleichen Analysenzahlen liefern mußte, wie die erwartete Verbindung. Menke vermutet[934]) in der gelben Flüssigkeit, die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Jodwasserstoff in wässeriger Lösung entsteht, eine Schwefeljodverbindung, ohne Beweise für diese Behauptung beizubringen. Endlich haben Grosourdy und Lamers[921]) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlorjod in Jodkaliumlösung eine braunrote Masse erhalten, die sich allerdings bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt, aber dabei Schwefel in amorpher unlöslicher Form liefert, woraus Mac Ivor[924]) auf die intermediäre Bildung einer Schwefel-Jod-Verbindung schließt, ohne in Betracht zu ziehen, daß diese Form des Schwefels auch bei der einfachen Oxydation von Schwefelwasserstoff in der wässerigen Lösung durch Chlorjod zu erwarten ist. Auch daß die braune Masse, mit Kalilauge behandelt, eine kleine Menge Thiosulfat zu liefern vermag, ist[924]) kein Beweis dafür, daß der Schwefel darin in gebundener Form vorhanden ist. Auch die von Schneider[935]) beschriebenen angeblichen Doppelverbindungen $2As_2S \cdot SJ_6$ und $SnSJ_2 \cdot SJ_2$ erwiesen sich bei genauerer Untersuchung[925]) als Gemenge von Arsensulfid und Jod bzw. von Zinntetrajodid und Schwefel.

Es ist also in keiner Hinsicht erwiesen, daß Schwefel mit Jod eine Verbindung bildet.

Schwefelrhodanür, $S_2(CSN)_2$, bildet sich[935b]) bei Einwirkung von S_2Cl_2 auf Metallrhodanide, insbesondere HgCNS in CH_3Cl-, CCl_4- oder CS_2-Lösung: $2\,MeCNS + S_2Cl_2 = 2\,MeCl + S_2(CNS)_2$. Farblose Kristalle, die bei $-3{,}3^0$ schmelzen; die Schmelze zersetzt sich langsam und verpufft bei höherer Temperatur.

Schwefelrhodanid, $S(CNS)_2$, entsteht[935a]) bei Einwirkung von H_2S auf ätherische Rhodanlösung: $2\,(CNS)_2 + H_2S = S(CNS)_2 + 2\,HSCN$. Perlmutterartige Blättchen, die sich leicht zersetzen; wenig löslich in Äther, gut löslich in Benzol und Chloroform.

Sulfoxylsäure, H_2SO_2,

ist als solche nicht bekannt, sondern vorwiegend in Form von Aldehydderivaten. Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_4$, entsteht nämlich durch Spaltung neben dem Natriumsalz der formaldehyd-schwefligen Säure dasjenige der Formaldehydsulfoxylsäure:

$$2\,CH_2O + Na_2S_2O_4 + H_2O \rightarrow CH_2(OH)SO_3Na + CH_2(OH)SO_2Na,$$

oder übersichtlicher

$$O\left\langle\begin{matrix}SO\,Na \cdot H & CH_2O \\ + \dot{O} + & \\ SO_2\,Na \quad \dot{H} & CH_2O\end{matrix}\right. = \left\{\begin{matrix}H_2C\left\langle\begin{matrix}OH \\ O \cdot SO\,Na\end{matrix}\right. + \\ H_2C\left\langle\begin{matrix}OH \\ OSO_2Na\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.$$

(Baumann, Thesmar und Froßhard[1688]), Reinking, Dehnel und Labhard[1689])), das als verhältnismäßig beständiges und leicht lösliches mit $2\,H_2O$ gut kristallisierendes Präparat unter dem Namen Rongalit in den Handel kommt.

Die dieser Verbindung zugrunde liegende Sulfoxylsäure H_2SO_2 (Bernthsen[1690]) kann entweder vom zweiwertigen Schwefel abgeleitet werden: HO—S—OH, oder vom vierwertigen Schwefel: $HS\left\langle\begin{matrix}O \\ OH\end{matrix}\right.$. Im ersten Falle käme dem Rongalit die Konstitution zu: $(HO)CH_2—O—S—ONa$, im zweiten die folgende (Bazlen[1692])): $Na—S\overset{}{\underset{\diagdown OH}{<}}{}^{O}_{O}>CH_2$.

„Die technische Bedeutung von Hyposulfit, Rongalit und der durch Einwirkung von Aminen weiter daraus hervorgehenden Produkte[1691]) liegt in der Fähigkeit, organische Farbstoffe, wie Indigo, Indanthren usw., die als solche in Wasser unlöslich sind, in schwach alkalischer Flüssigkeit zu löslichen Stoffen zu reduzieren, die von der Faser aufgenommen und danach an der Luft innerhalb des Gewebes wieder in die Farbstoffe zurückverwandelt werden (Küpenfärberei). Außerdem kann man durch Aufdrucken von Hyposulfit- oder Rongalitpasten auf Kattun oder Wolle, die mit einem Farbstoff gleichmäßig gefärbt sind, an einzelnen Stellen den Farbstoff unter Reduktion löslich machen und dann auswaschen, so daß weiße Muster auf dem Zeug entstehen (Ätzdruck)“.

Andere Aldehydsulfoxylate entstehen in ähnlicher Weise wie das Formaldehydnatriumsulfoxylat. Sie sind mit Ausnahme des Benzaldehydderivates in Wasser löslich (Bazlen). Aus Rongalit und Toluidin entsteht durch Kondensation [1689]) $C_7H_7 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SONa$. Andere Produkte bilden sich nach Binz u. a. [1693]), wenn man statt der freien Basen deren Chlorhydrate anwendet und gleichzeitig Formaldehyd zusetzt.

Weitere Derivate der Sulfoxylsäure sind hauptsächlich von Froman und seinen Mitarbeitern untersucht worden [1694]), [1695]).

Ganz neuerdings haben Vogel und Partington [1695a]) bei Einwirkung von Schwefelsesquioxyd (s. S. 512) auf alkoholische Natriumäthylatlösung Verbindungen erhalten, die sie als Salze der Sulfoxylsäure betrachten. Wird nämlich S_2O_3 in die Äthylatlösung eingetragen und sofort angesäuert, so entsteht ein weißer Niederschlag, der die Zusammensetzung $O_2S(C_2H_5)Na$ besitzt. Läßt man die alkalische Lösung längere Zeit stehen und säuert dann an, so erhält man ein weißes kristallinisches Produkt, dem die Formel Na_2SO_2 zukommt; es löst sich wenig in kaltem, stärker in warmem Wasser, ist beständig gegen nicht oxydierende Säuren und färbt sich an der Luft gelbbraun. Für die Bildung dieser Stoffe nehmen Vogel und Partington die folgenden Reaktionen an:

$$S_2O_3 = SO + SO_2$$

$$SO + NaO \cdot C_2H_5 = Na(C_2H_5)SO_2$$

$$Na(C_2H_5)SO_2 + NaOH = Na_2SO_2 + C_2H_5OH.$$

Auffällig ist, daß $Na(C_2H_5)SO_2$ keine Reduktionswirkungen zeigt.

A. Schulze.

Unterschweflige Säure, $H_2S_2O_4$, und Hyposulfite.

Geschichtliches. Die unterschweflige (früher als „hydroschweflige" bezeichnete) Säure gehört noch heute zu den weniger bekannten und untersuchten Verbindungen, obwohl sie bereits im Jahre 1852 von Schönbein [1696]) entdeckt und 1869 von Schützenberger [1697]) als chemisches Individuum erkannt worden ist. Die schwierige Isolierung der festen Salze, die ebenso wie ihre Lösungen außerordentlich empfindlich gegen freien Sauerstoff sind, ist erst Bernthsen [1698]) geglückt.

Schützenberger [1697]) hatte für die Säure die Formel H_2SO_2 aufgestellt, der Bernthsen [1698]) mit gewichtigen Gründen entgegentrat; er fand die Formel $H_2S_2O_4$. Obwohl es außerdem gelungen war, feste Hyposulfite herzustellen [1698]), [1699]), deren Analysen ebenfalls der Formel $H_2S_2O_4$ entsprachen, hatte dennoch eine ganze Reihe von Forschern (Dixon [1700]), Großmann [1701]), Prudhomme [1702]), Baumann, Thesmar und Froßard [1703])) die alte Schützenbergersche Formel als die richtige angesehen und demgemäß die Salze als „Hydrosulfite" bezeichnet. Bernthsens Formel konnte jedoch noch durch weitere sorgfältige Untersuchungen von J. Meyer [1704]) und dann von Moissan [1705]) bestätigt werden. Dieser hat die Alkali- und Erdalkalihyposulfite durch Einwirkung von SO_2 auf die entsprechenden Hydride dargestellt und durch Messen des freiwerdenden Wasserstoffs die Reaktionsgleichung:

$$2\,KH + 2\,SO_2 \rightarrow K_2S_2O_4 + H_2$$

festgestellt, womit Bernthsens Formel erwiesen ist.

Von Roscoe[1706]) und v. Wagner[1707]) wurde für die Säure der Name „unterschweflige Säure" vorgeschlagen, da die Bezeichnung der Salze als „Hydrosulfite" zu Verwechslungen mit den sauren Sulfiten führt. In Übereinstimmung mit den Vorschlägen der Deutschen Nomenklaturkommission werden demnach $H_2S_2O_4$ als „unterschweflige Säure", ihre Salze als „Hyposulfite" bezeichnet.

J. Meyer erhärtete die Formel, einmal durch Analyse des festen Natriumsalzes, welche die Zusammensetzung $Na_2S_2O_4 \cdot 2aq$ ergab, und dann durch Bestimmung der Sauerstoffmengen, die für die Oxydation einerseits des Hyposulfits zu Sulfit, andererseits des entstandenen Sulfits zu Sulfat erforderlich sind. Durch ammoniakalische Kupfersulfatlösung kann nicht nur Hyposulfit zu Sulfit (in der Kälte), sondern auch Sulfit zu Sulfat (in der Siedehitze bei Gegenwart von Salmiak) oxydiert werden. Nach der Formel Schützenbergers müßte die Umsetzung nach

$$\text{I. } Na_2SO_2 + O \rightarrow Na_2SO_3$$
$$\text{II. } Na_2SO_3 + O \rightarrow Na_2SO_4$$

verlaufen und in beiden Fällen die gleiche Menge Sauerstoff aufgenommen werden, während nach Bernthsens Formel der Oxydationsverlauf, den Gleichungen:

$$\text{I. } Na_2S_2O_4 + O \rightarrow Na_2S_2O_5$$
$$\text{II. } Na_2S_2O_5 + O_2 + H_2O = 2\,NaHSO_4$$

entsprechend, zur Bildung eines sauren Salzes führt, und die verbrauchten Sauerstoffmengen sich wie 1:2 verhalten. Schon Bernthsen hat nachgewiesen, daß eine Hyposulfitlösung bei Behandlung mit Luft sauer wird, und zur Neutralisation 2 Mole NaOH braucht, und Meyer fand, daß sich die in den beiden Phasen der Oxydation verbrauchten Sauerstoffvolumina tatsächlich wie 1:2 verhalten.

Auch Bestimmungen des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung sprachen für die Formel $H_2S_2O_4$, während Versuche zur Ermittlung der Basizität der Säure durch Leitfähigkeitsmessungen an der Schwierigkeit scheiterten, die Luft bei der Verdünnung vollständig auszuschließen.

Darstellung. Die freie Säure ist nicht beständig. Zur Darstellung ihrer Salze läßt man Zink auf eine Natriumbisulfitlösung und schweflige Säure in Kohlendioxydatmosphäre einwirken:

$$Zn + 2\,NaHSO_3 + H_2SO_3 \rightarrow Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + 2\,H_2O;$$

darauf fällt man das Natriumsalz $Na_2S_2O_4 + 2\,H_2O$ aus der Lösung mittels Alkohol oder Kochsalz.

Die Reindarstellung des Natriumhyposulfits bietet wegen seiner leichten Oxydierbarkeit und wegen seiner Selbstzersetzlichkeit große Schwierigkeiten[1724]). Jellinek[1716]) löst unter sorgfältigem Luftabschluß und guter Kühlung technisches 80proz. Hyposulfitpulver in ausgekochtem Wasser auf und salzt dann mit so viel festem Natriumchlorid aus, daß sich fast augenblicklich ein weißer dicker Brei von $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ ausscheidet. Das Hydrat ist äußerst unbeständig und wird durch Entwässerung und Trocknung in das beständigere wasserfreie Salz übergeführt. Die Entwässerung des Hydrats unter absolutem Alkohol und Haltbarmachung des reinen Salzes ist Jellinek nicht gelungen, wohl aber die Entwässerung unter gesättigter Natriumchloridlösung bei Zusatz von Alkali (Gehaltsbestimmung siehe unter „Analytisches").

Auf elektrolytischem Wege konnten zunächst Hyposulfitlösungen von nur geringer Konzentration dargestellt werden. Dies war hauptsächlich auf eine elektrolytische Reduktion des Bisulfits und des gebildeten Hyposulfits zu Thiosulfat zurückgeführt worden[1717]. Jellinek[1718] hat nun zunächst eine Apparatur angegeben, die jedes Hinüberwandern der Anodenflüssigkeit in den Kathodenraum vermeidet und Potentialmessungen gestattet. Bei seinen Versuchen wurden öfter die Hyposulfit- und die Thiosulfatkonzentrationen festgestellt und durch Zusatz festen Hyposulfits noch höhere Konzentrationen untersucht; ferner wurde die Zersetzung von Hyposulfit in Bisulfitlösungen bei wechselnden Konzentrationen zahlenmäßig festgestellt. Hierbei ergab sich, daß das Natriumhyposulfit sich in konzentrierten Bisulfitlösungen bimolekular zersetzt, und daß der stationäre Zustand der Laugen bei der Elektrolyse hauptsächlich auf die Zersetzung:

$$2\,Na_2S_2O_4 \rightarrow Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$$

zurückzuführen ist, eine Reduktion des Hyposulfits zu Thiosulfat aber nur in sehr untergeordnetem Maße eintritt. Um dennoch auf elektrolytischem Wege eine hochprozentige Hyposulfitlauge zu erhalten, muß man in bestimmte Kathodenvolumina unter guter Kühlung und Rührung stets so viel Strom schicken, daß die elektrolytische Bildungsgeschwindigkeit die Zersetzungsgeschwindigkeit beträchtlich übertrifft. So kann man auch die Herstellung des Hyposulfits aus konzentriertem Bisulfit mit Zinkstaub als eine derartige Elektrolyse mit außerordentlich großer Stromstärke auffassen, bei der das Zink den Wasserstoff herauselektrolysiert, der dann von dem Depolarisator Bisulfit hinweggefressen wird.

In einer weiteren eingehenden Untersuchung klärten K. Jellinek und E. Jellinek[1723a] die elektrolytische Hyposulfitherstellung völlig auf. Sie konstruierten eine Apparatur, die geeignet ist, auch sonst zu Elektrolysen von leicht oxydierbaren und leicht durch Temperaturerhöhung zersetzlichen Substanzen zu dienen, eine Apparatur, bei welcher die auftretende Joulesche Stromwärme durch eine möglichst rasche Zirkulation der zu elektrolysierenden Lösung mittels einer Pumpe unter gleichzeitiger intensiver Kühlung schnell abgeführt wird. Auf die Stromausbeute wirken vermindernd ein die elektrische Abwanderung des gebildeten Hyposulfitanions und seine mit der Temperatur und dem Säuregrad rasch ansteigende rein chemische Zersetzung in der Bisulfitlösung, insbesondere an der Stelle, wo SO_2 in die Kathodenlauge zwecks Erneuerung der allmählich alkalisch werdenden Bisulfitlauge eingeführt wird; ferner wird die Hyposulfitausbeute noch durch die H_2-entwickelung sowie durch eine vom Elektrodenmetall im Betrage abhängige Thiosulfatbildung beeinträchtigt. Durch quantitative Aufklärung aller dieser Vorgänge konnten die für Erreichung hoher Hyposulfitkonzentrationen maßgeblichen Umstände erkannt und tatsächlich 7 prozentige Hyposulfitlösungen elektrolytisch erzielt werden.

Analytisches. Die Hyposulfite lassen sich sowohl volumetrisch als gewichtsanalytisch gut bestimmen. Die wichtigsten volumetrischen Methoden sind die folgenden:

1. Das Hyposulfit wird mit überschüssiger ammoniakalischer $CuSO_4$-lösung versetzt und der Überschuß mit eingestellter Hyposulfitlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung fortgenommen[1697a]):

$$2\,CuSO_4 + Na_2S_2O_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = Cu_2SO_4 + Na_2SO_3 + \\ + (NH_4)_2SO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

2. Das Hyposulfit wird mit überschüssiger Methylenblaulösung versetzt und der Überschuß mit $TiCl_3$ fortgenommen (Knecht, Hibbert[1697b]).

3. Das Hyposulfit wird mit einem Überschuß an Indigolösung versetzt und der Überschuß mit eingestellter Hyposulfitlösung weggenommen[1697a], [1697c].

4. Das von Orloff[1713] angegebene Verfahren beruht auf der Reduktion der Doppelverbindung $HgJ_2 \cdot 2KJ$ zu metallischem Quecksilber und Titration des Hg mit Jod:

$$HgJ_2 \cdot 2KJ + Na_2S_2O_4 + 4NaOH \rightarrow Hg + 2NaJ + 2KJ + 2Na_2SO_3 + 2H_2O$$
$$\text{und } Hg + J_2 \rightarrow HgJ_2.$$

Eine wichtige gravimetrische Methode ist die Reduktion von ammoniakalischer AgCl-lösung durch Wasserstoff und Wägung des gefällten Ag (Seyewetz u. Bloch[1697d]).

Siehe auch noch die Methoden von O. Brunck[1714], [1715].

Zur Gehaltsbestimmung wird das Hyposulfit mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung titriert. Um vorhandenen Sulfatschwefel zu bestimmen, wird eine andere Probe unter Kohlendioxyd mit Salzsäure gekocht, wodurch Hyposulfit und Thiosulfat zersetzt werden und SO_2 entweicht, so daß nur Sulfat übrig bleibt und als Baryumsulfat gefällt werden kann. Thiosulfat wird bestimmt, indem durch eine genügende Menge Jodlösung das Hyposulfit und Sulfit in Sulfat, das Thiosulfat in Tetrathionat verwandelt wird, das dann mit Aluminium und Salzsäure in Schwefelwasserstoff übergeführt, mit Jod behandelt und mit Thiosulfat zurücktitriert wird. Der Gehalt an Sulfit wird als Differenz zwischen dem Gesamtschwefel, der durch Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd zu Sulfat bestimmt wird, und dem Hyposulfit-, Thiosulfat- und Sulfatschwefel gefunden.

Konstitution. Nach J. Meyer[1704] entspricht der Reaktion

$$\begin{matrix} H-S\begin{matrix} \nearrow O_2 \\ \searrow OH \end{matrix} \\ H-S\begin{matrix} \nearrow OH \\ \searrow O_2 \end{matrix} \end{matrix} + H_2 \rightarrow \begin{matrix} HSO_2 \\ | \\ HSO_2 \end{matrix} + 2H_2O$$

eine Bindung der beiden sechswertigen S-Atome. Einen ganz analogen Vorgang nimmt auch Engler[1709] bei der Bildung des unterschwefligsauren Natriums aus Bisulfit und Zink an. Diese Formel erklärt aber nicht, warum sich bei der Oxydation nicht Dithionsäure bildet, wie es zu erwarten wäre.

Diesen Verhältnissen entspricht am besten die Formel mit einem vierwertigen und einem sechswertigen Schwefelatom:

$$Na-S\begin{matrix} \nearrow O \\ \diagdown \end{matrix}—O—\begin{matrix} O_2 \searrow \\ \diagup \end{matrix}S-Na,$$

die Binz[1710] aufgestellt hat. Sie ist bestätigt von Bazlen[1711], ferner von Reinking, Dehnel und Labhardt[1689] durch die Einwirkung von Hyposulfit, Formaldehyd und NaOH unter Bildung von Sulfit und Sulfoxylat, durch Regeneration des Hyposulfits aus Formaldehydsulfoxylat und Bisulfit, sowie durch die von Bernthsen festgestellte Tatsache, daß bei der Oxydation von $Na_2S_2O_4$ mit Jod sechs Atome Jod unter Bildung von Schwefelsäure verbraucht werden. Die unterschweflige Säure ist somit ein gemischtes Anhydrid der Sulfoxylsäure H_2SO_2 und der schwefligen Säure H_2SO_3[1731].

Eigenschaften. Die auffallendste Eigenschaft der unterschwefligen Säure ist ihre schnell reduzierende Wirkung. Nitrite werden in alkalischer Lösung weder in der Kälte noch beim Kochen reduziert[1704]); bei Luftzutritt scheiden sich aus einer Lösung von Natriumhyposulfit und Kaliumnitrit Kristalle aus, die aus amidosulfonsaurem Kalium bestehen; es bildet sich dann durch Einwirkung des Luftsauerstoffs auf Hyposulfit zunächst $NaHSO_3$, das sich mit dem Kaliumnitrit umsetzt:

$$KNO_2 + 3\,NaHSO_3 + H_2O \rightarrow H_2N \cdot SO_3K + NaOH + 2\,HNaSO_4.$$

Wirken Natriumhyposulfit und Kaliumnitrit in saurer Lösung aufeinander, so wird unter lebhafter Gasentwicklung HNO_2 bis zum Stickoxydul reduziert.

Kupfersulfat wird durch Hyposulfit entfärbt. Bei geringem Überschuß des Reduktionsmittels tritt intensive Gelb- bis Orangefärbung ein, der Abscheidung von metallischem Kupfer folgt. Die gelbe Farbe kann nicht auf die Bildung von Kupferwasserstoff zurückgeführt werden, da dieser in Wasser unlöslich ist[1714]). Die Färbung muß daher durch freie unterschweflige Säure veranlaßt sein, die sich durch Umsetzung mit dem durch Oxydation des verbrauchten Hyposulfits entstandenen Natriumbisulfit bildet:

$$Na_2S_2O_4 + H_2O + O \rightarrow 2\,NaHSO_3;$$
$$2\,NaHSO_3 + Na_2S_2O_4 \rightarrow H_2S_2O_4 + 2\,Na_2SO_3.$$

Die freie unterschweflige Säure ist in verdünnter Lösung einige Zeit neben Cuprosalzen beständig; in konzentrierter Lösung tritt schnell weitere Reduktion unter Kupferabscheidung auf, während mit sehr verdünnter Kupfersulfatlösung, auch bei geringem Erwärmen, sehr schöne rote Lösungen mit kolloidem Kupfer entstehen. Das auf diese Weise erhaltene Kupferhydrosol ist frei von anderen Kolloiden[1712]). Auch aus anderen Metallsalzlösungen — Silber, Quecksilber, Wismut, Selen — können analog Metallhydrosole erhalten werden.

Zinksulfat gibt beim Kochen mit überschüssigem Natriumhyposulfit ZnS. Kadmiumsulfat gibt in nicht zu verdünnten Lösungen einen weißen kristallinischen Niederschlag von $2\,CdS_2O_4 \cdot Na_2S_2O_4$; in schwachsaurer Lösung gibt es CdS[1713]).

Quecksilbersalze werden sowohl in neutraler als auch in saurer Lösung zu Quecksilber reduziert[1713]).

Aluminium wird aus den Lösungen seiner Salze unvollständig als schwefelhaltiges Hydroxyd gefällt[1715]).

Neutrale oder schwach saure Titanlösungen werden intensiv rotviolett gefärbt, aber nicht in alkalischer Lösung:

$$2\,TiCl_4 + Na_2S_2O_4 \underset{\text{in alkalischer Lösung}}{\overset{\text{in saurer Lösung}}{\rightleftarrows}} 2\,TiCl_3 + 2\,NaCl + 2\,SO_2.$$

Aus Zinnchlorür-Lösungen fällt ein weißer, in überschüssigem $Na_2S_2O_4$ löslicher Niederschlag von SnS_2O_4.

Aus neutralen Bleisalzen fällt ein gelblichweißer, rasch rot, braun und schwarz werdender Niederschlag, wahrscheinlich Bleihyposulfit, das in Bleisulfid übergeht.

Arsentrioxydlösungen bilden amorphes, braunes Arsen. Aus schwach sauren Antimonlösungen fällen unzureichende Mengen Hyposulfit metallisches Antimon, überschüssiges Hyposulfit, Antimonsulfid und Schwefel, aus neutraler

oder alkalischer Lösung fällt stets metallisches Antimon aus. Ähnlich verhält sich Wismut; jedoch ist seine Fällung vollständig.

Aus Lösungen von seleniger Säure fällt sofort ein roter Niederschlag von Selen; Selensäure wird nicht reduziert.

Chromisalze werden durch Hyposulfit nicht verändert; Chromsäure und Chromate werden zu Chromoxyd reduziert. Aus saurer Lösung von Ammoniummolybdat fällt Molybdänsulfid aus. Wolframsäure wird in saurer Lösung reduziert.

Manganosalze werden anscheinend nicht verändert, Permanganat wird reduziert.

Auch Ferrisalze werden zu Ferrosalzen reduziert, diese aber nicht gefällt; beim Erwärmen fällt FeS unvollständig. Aus Nickel- und Kobaltsalzen fällt allmählich Sulfid.

Die reduzierende Wirkung einer Hyposulfitlösung wird auch bei Zimmertemperatur durch allmählichen Zerfall herabgesetzt, bei wachsender Temperatur wächst der Zerfall stark an. K. Jellinek und E. Jellinek[1716]) haben nachgewiesen, daß dieser Zerfall tatsächlich nach der Gleichung:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_5 + Na_2S_2O_3$$

erfolgt und sowohl in rein wässeriger, als bisulfitsaurer Lösung bimolekular vor sich geht. Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur wurde ebenfalls festgestellt.

Alkalische Hyposulfitlösungen sind vorzügliche Absorptionsmittel für Sauerstoff und werden in der Gasanalyse verwendet.

Von den Salzen der unterschwefligen Säure, den **Hyposulfiten,** sei das wichtigste, das Natriumhyposulfit, $Na_2S_2O_4$ und $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$, hier in seinen Haupteigenschaften besprochen.

Gefrierpunktskurve. Jellinek[1716]) bestimmte für eine Reihe wässeriger Natriumhyposulfitlösungen die Gefrierpunktserniedrigung, die der Konzentration proportional verläuft:

$g\ Na_2S_2O_4$ in 100 g H_2O	1	2	3	4	5	6	7
Gefrierpunkt:	—0,28°	—0,56°	—0,84°	—1,10°	—1,30°	—1,56°	—1,76°

$g\ Na_2S_2O_4$ in 100 g H_2O	9	11	13	15	17	19
Gefrierpunkt:	—2,21°	—2,66°	—3,15°	—3,63°	—4,17°	—4,58°

Die letzte Messung entspricht dem Kryohydrat. Die Gefrierpunktsmessungen bestätigen gleichzeitig (s. o.) die Molekularformel $Na_2S_2O_4$.

Löslichkeit. Bei 20° ergibt sich für das Hyposulfithydrat $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ eine Löslichkeit von 21,8 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O. Mit zunehmender Temperatur wächst auch die Löslichkeit; daraus folgt, daß die Lösungswärme des Salzes negativ ist, d. h. daß Wärme bei der Auflösung des Salzes absorbiert wird.

Die Löslichkeit des wasserfreien pulvrigen Salzes $Na_2S_2O_4$ in Wasser bei Zimmertemperatur läßt sich nicht genau bestimmen, da bei der Herstellung seiner gesättigten Lösung allmählich Hydrat auskristallisiert[1716]). Der Übergang des wasserfreien Salzes in das Hydrat bei Berührung mit Wasser, also die unmittelbare Anlagerung des Hydratwassers verläuft scheinbar nur sehr

langsam. Dagegen ist eine Lösung, die in bezug auf das wasserfreie Salz gesättigt ist, an Hydrat übersättigt und scheidet dieses aus. Bei Zimmertemperatur ist also das Hydrat in Berührung mit Wasser die beständigere Form. Als untere Grenze der Löslichkeit des wasserfreien Salzes bei 20° erhielt Jellinek[1716]) 24,1 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O. Da das Natriumhyposulfit noch Verunreinigungen enthält, durch die die Löslichkeit herabgedrückt wird, so folgt daraus, daß die Löslichkeit des wasserfreien Salzes beträchtlich größer ist als die des Hydrates.

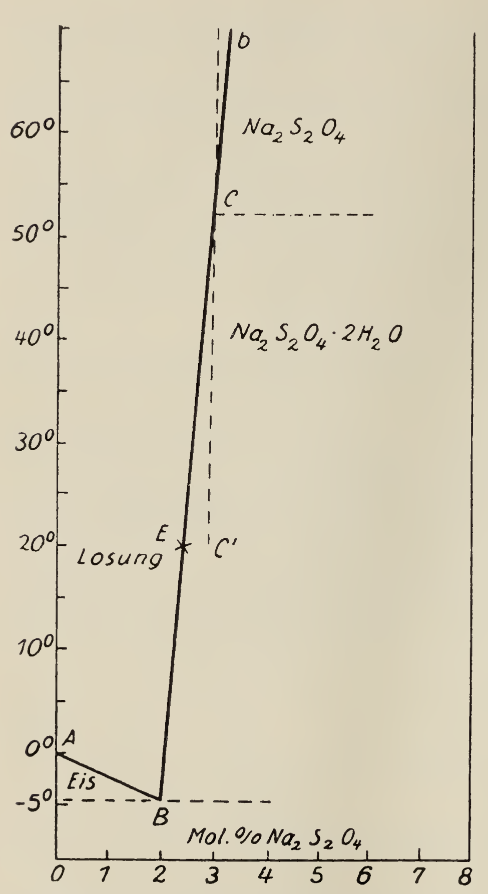


Fig. 10. Löslichkeit v · $Na_2S_2O_4 \cdot xH_2O$.

Danach ergibt sich für das Gleichgewicht Hyposulfit — Wasser, das in Fig. 10 wiedergegebene schematische Diagramm[1716]). AB bedeutet die Gefrierkurve bis —4,58° und 1,93 Molproz. $Na_2S_2O_4$, dem kryohydratischen Punkt; unterhalb der Linie AB muß also Eisabscheidung eintreten. BC ist die Löslichkeitslinie des Hydrats; der experimentell bestimmte Punkt E liegt bei 20° und 2,23 Molproz. $Na_2S_2O_4$. Geht man bei Lösungen zu 1,93 bis etwa 2,8 Molproz. $Na_2S_2O_4$ (geradliniger Verlauf der Löslichkeitskurve vorausgesetzt) mit der Temperatur unter die Linie BC, so findet Abscheidung von Hydrat statt. Bei 52° und ganz schätzungsweise 2,8 Molproz. $Na_2S_2O_4$ (wahrscheinlich biegt die Löslichkeitskurve des Hydrats bei höheren Temperaturen stark nach rechts) liegt der Umwandlungspunkt von Hydrat in wasserfreies Salz. Unterhalb 52° ist bei Gegenwart von Wasser nur Hydrat beständig, oberhalb nur anhydrisches Salz. Der Umwandlungspunkt bei 52° ist ein vierfacher Punkt (Hydrat und wasserfreies Salz, gesättigte Lösung, Wasserdampf). Es bleibt mithin nach der Phasenregel kein Freiheitsgrad mehr übrig, da Druck, Temperatur und Konzentration der gesättigten Lösung festgelegt sind. CC′ bedeutet die Löslichkeitslinie des wasserfreien Salzes. Unterhalb 52° ist also das anhydrische Salz löslicher und somit unbeständiger als das Hydrat, oberhalb 52° kehren sich die Verhältnisse um. Über den Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes, der eventuell an der Fortsetzung der Löslichkeitslinie liegen könnte, ist nichts Genaueres bekannt. Bernthsen und Bazlen[1698]) geben an, daß es bei beginnender Rotglut schmilzt. Bis dahin ist es wohl gänzlich zersetzt.

Elektrische Leitfähigkeit. Jellinek[1721]) hat die äquivalente Leitfähigkeit der wässerigen Lösung eines 98,2proz. Natriumhydrosulfitpräparates

das nur durch geringe Mengen von Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_4, also von Salzen ähnlicher Leitfähigkeit verunreinigt war, bei 0°, 18° und 25° gemessen und den Temperaturkoeffizienten daraus berechnet.

$v =$	4	8	16	32	64	128	256	512	∞ l/Val
$\Lambda =$	77	84	90	96	99,5	103	107	111	120 rez. Ohm bei 25°.

Ein Vergleich mit der Leitfähigkeit der Lösungen von $Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3, Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_6$ zeigt, daß die Kurven nahe zusammenliegen. Aus Λ_∞ bei 25° = 120 ergibt sich durch Subtraktion der Beweglichkeit des Natriumions (51) der Wert 69 reziproke Ohm für die Beweglichkeit des S_2O_4''-Ions bei 25°.

Auch für die äußerst instabile freie unterschweflige Säure, die durch Versetzen einer sehr verdünnten Natriumhydrosulfitlösung mit der äquivalenten Menge HCl dargestellt wurde, sind Zeit—Leitfähigkeitskurven aufgenommen worden, aus denen die Äquivalentleitfähigkeit der reinen unterschwefligen Säure bei 25° zu $\Lambda_\infty = 422$ extrapoliert wurde. Aus den Leitfähigkeitsmessungen ergibt sich auch, daß die zweibasische Säure $H_2S_2O_4$ in beiden Stufen etwas schwächer als H_2SO_4 ist.

Aus den Messungen der Gefrierpunktserniedrigung und der Leitfähigkeit ergaben sich in guter Übereinstimmung die (scheinbaren) Dissoziationsgrade α des Natriumhyposulfits:

$v =$	4	8	16	32	64	128	256	512 l/Val
$\alpha_{0^0} =$	0,627	0,697	0,746	0,803	0,844	0,877	0,902	0,918
$\alpha_{25^0} =$	0,642	0,700	0,750	0,800	0,829	0,858	0,892	0,917

Reduktionspotential. Durch Einwirkung von elektrolytisch oder chemisch entwickeltem Wasserstoff auf Bisulfit entsteht Hyposulfit. Die freie Energie dieses Vorganges:

$$H_2 + 2HSO_3' \rightarrow S_2O_4'' + 2H_2O,$$

der in umgekehrter Richtung das Reduktionsvermögen des Hyposulfits ausdrückt, kann durch elektrometrische Messungen festgelegt werden. Nach einer eingehenden Untersuchung von Jellinek[1722),1723)] ergibt eine Platinelektrode in einer Lösung, die gleichzeitig Hyposulfit, Sulfit und Bisulfit enthält, ein gut reproduzierbares, gegen kathodische und anodische Polarisation unempfindliches Potential, das als reversibel betrachtet werden kann. Die aus diesen Messungen berechneten Potentialwerte bedürfen, um zu der einfachen obigen Oxydations-Reduktions-Gleichung zu führen, noch einer Umrechnung, die das vorhandene SO_3'' mittels der zweiten Dissoziationskonstante der schwefligen Säure: $[H] \cdot [SO_3''] = 5 \cdot 10^{-6} \cdot [HSO_3']$ eliminiert. Man gelangt so für den Vorgang an der Hyposulfit-Bisulfit-Elektrode

$$S_2O_4'' + 2H_2O + 2\oplus \rightarrow 2HSO_3' + 2H^\cdot$$

zu dem Potential*):

$$\varepsilon_h = -0{,}009 - 0{,}029 \log \frac{[S_2O_4'']}{[H^\cdot]^2 \cdot [HSO_3']^2} \text{ Volt}$$

*) Vgl. Fr. Auerbach, Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten. 1. Ergänzungsheft, Halle 1915.

oder bei Einheitskonzentrationen in normalsaurer Lösung $_0\varepsilon_h = -0{,}009$ Volt. Danach ist auch die freie Energie des aus den beiden elektrochemischen Teilreaktionen zusammengesetzten chemischen Vorgangs:

$$\begin{array}{lll} S_2O_4'' + 2\,H_2O + 2\oplus & \rightarrow 2\,HSO_3' + 2\,H^{\cdot} \\ \qquad 2\,H^{\cdot} & \rightarrow H_2 \quad + 2\oplus \\ \hline S_2O_4'' + 2\,H_2O & \rightarrow 2\,HSO_3' + H_2 \end{array}$$

von der Größenordnung Null. Mit anderen Worten: Hyposulfit ist als Reduktionsmittel nur ungefähr so stark wie gasförmiger Wasserstoff, und der (von der H-Ionenkonzentration unabhängige) Wasserstoffdruck an einer Hyposulfit-Bisulfit-Elektrode ist nur von der Größenordnung einer Atmosphäre. Wenn trotzdem das Hyposulfit viel energischer reduziert als Wasserstoffgas, so ist dies auf dessen Reaktionsträgheit zurückzuführen.

Ferner hat Jellinek noch folgende Reaktionswärmen berechnet:

$$\begin{array}{llll} S_2O_4'' + 2\,H_2O & \rightarrow H_2 + 2HSO_3' & - 15300\ \text{cal} \\ S_2O_4'' + H_2O + O & \rightarrow 2\,HSO_3' & + 53000\ \text{cal} \\ 2\,S \quad + 4\,O \quad + \text{aq} & \rightarrow S_2O_4''\,\text{aq} & + 177000\ \text{cal} \\ 2\,S \quad + 4\,O \quad + 2\,Na & \rightarrow Na_2S_2O_4 & + 292000\ \text{cal} \\ 2\,S \quad + 3\,O \quad + H_2O & \rightarrow H_2S_2O_4 & + 105000\ \text{cal.} \end{array}$$

Das Potential der Sulfit-Hyposulfitelektrode in alkalischer Lösung entspricht nicht dem in saurer Lösung bestimmten, so daß hier eine andere Reaktion elektromotorisch wirksam zu sein scheint.

Andere Hyposulfite. Die auf wässerigem Wege dargestellten Salze der unterschwefligen Säure (z. B. durch Einwirkung von Zink, Eisen, Mangan und Kupfer auf eine $NaHSO_3$-Lösung[1725]) oder durch Behandlung von Bisulfiten, Mono- und Metasulfiten in wässeriger Lösung oder Suspension mit 10proz. Schwefelsäure und Zink) enthalten im allgemeinen Kristallwasser und sind nicht beständig. An der Luft werden sie — insbesondere die Alkalisalze — oxydiert; selbst unter Luftabschluß erleiden sie eine innere Umlagerung in Thiosulfat und Pyrosulfit, wobei gleichzeitig ihr Reduktionsvermögen verschwindet. Dies läßt sich durch Trocknen in inerten Gasen vermeiden; oder auch dadurch, daß man das Salz mit Flüssigkeiten benetzt hält, welche die Produkte der inneren Zersetzung nicht merklich lösen[1726]).

Die vollkommene Entfernung des Kristallwassers gelingt ohne Zersetzung nicht auf gewöhnlichem Wege, sondern, indem man eine alkoholische Paste des Hyposulfits mit siedendem Alkohol im Soxtleth-Extraktionsapparat einige Stunden extrahiert und den Alkohol mittels gebrannten Kalkes dauernd wasserfrei hält. Auch Ketone und Ester sind hierzu verwendbar[1727]), [1728]). Ebensogut ist die Entwässerung durch Erhitzen des Hydrates auf ca. 60° unter einer konzentrierten NaCl-lösung zu erzielen. (B. A. S. F. D.R.P. 171991).

Das einzige feste Hyposulfit eines Schwermetalls ist das Zinksalz. Es bildet beim Aussalzen von Zinkhyposulfitlösungen mit den leicht löslichen Salzen der Alkalien oder alkalischen Erden Doppelsalze[1729]),[1730]). Das Zinksalz und namentlich seine Doppelverbindungen sind sehr beständig. Diese Doppelsalze sind teilweise (ZnNa-, ZnK-, $ZnNH_4$-Salze) schwerer löslich als die einfachen Salze, teilweise (ZnCa-Salz) auch leichter löslich. Die einfachen Hyposulfite sind außer dem Calciumsalz in Wasser leicht löslich.

A. Schulze.

Schwefeldioxyd, SO_2.

Geschichtliches. Schon Homer erwähnt die Verwendung der Dämpfe brennenden Schwefels als Räucherungsmittel; die bleichende Wirkung von Schwefeldioxyd beschreibt zuerst Paracelsus. Stahl erklärte 1702 das Schwefeldioxyd für eine Verbindung von Schwefelsäure und wenig Phlogiston und hat damit die Zusammensetzung in der chemischen Sprache jener Zeit richtig erläutert. Reines Schwefeldioxyd-Gas hat wohl als erster Priestley 1775 über Quecksilber aufgefangen und sein chemisches Verhalten studiert. Später haben dann Lavoisier, Fourcroy und Vauquelin[1025a]) (1800) und Bussy[1099]) (1824) die Eigenschaften von Schwefeldioxyd untersucht. Genaue physikalische Angaben über SO_2-Dampf und flüssiges SO_2 verdanken wir besonders Cailletet und Mathias[1095]) (um 1900), während die wichtige Rolle, die flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel spielt, von Walden und Centnerszwer in neuerer Zeit eingehend untersucht wurde.

Vorkommen in der Natur. Entsprechend der leichten Oxydierbarkeit des Schwefels findet sich SO_2 überall, wo Schwefel bei Luftzutritt auf höhere Temperatur gebracht wird. So sind in vulkanischen Ausdünstungen vielfach beträchtliche Mengen von SO_2 gefunden worden, und auch das Vorkommen von SO_2 in den sogenannten „Solfataren" bei Neapel und in manchen anderen Quellen ist sicher vulkanischen Ursprungs. In der atmosphärischen Luft ist Schwefeldioxyd in geringen Mengen (vgl. jedoch [1025])) in der Nähe von Heizanlagen, also über Städten, Fabriken usw. infolge des S-Gehalts der Steinkohlen vorhanden. Größerer Gehalt der Luft an SO_2 wirkt auf die Vegetation, das Wachstum der Pflanzen und Bäume sehr schädlich ein (vgl. unten), und es bestehen daher vielfach strenge Vorschriften für einen Höchstgehalt an Heizungsabgasen, des Hüttenrauchs der Kiesöfen usw. an SO_2. Im Leuchtgas sollen unter normalen Verhältnissen nicht mehr als 0,002 Proz. SO_2 vorhanden sein.

Bildung und Darstellung. Infolge der starken Verwandtschaft zwischen Schwefel und Sauerstoff und bei den offenbar geringen chemischen Widerständen, die sich der Bildung dieser Verbindung entgegenstellen, gibt es eine ganze Reihe von Wegen, auf denen sich Schwefeldioxyd ohne Schwierigkeit darstellen läßt.

Während die weitere Oxydation des Dioxyds zu Trioxyd nur unter Anwendung besonderer Kunstgriffe in größerem Maßstabe gelingt, führt die einfache Verbrennung von Schwefel (und auch von Schwefelwasserstoff) in Luft ohne weiteres quantitativ zu Schwefeldioxyd. Dieser technisch wichtige Vorgang liefert ein Gasgemisch, das viel Stickstoff und auch etwas freien Sauerstoff enthält. Auch den Oxyden vieler Metalle, z. B. Quecksilber, Zink, Blei, Kupfer und Mangan vermag Schwefel beim Erhitzen Sauerstoff unter Bildung von Schwefeldioxyd zu entziehen. Durch Rösten von Sulfiden, wie Kupferkies, Zinkblende und Eisenkies, an der Luft wird ebenfalls Schwefeldioxyd erhalten. Auch beim Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure und von Sulfaten entsteht infolge der Dissoziation des abgespaltenen Trioxyds Schwefeldioxyd. Am leichtesten geht dies bei konzentrierter Schwefelsäure vor sich, sodann bei den Sulfaten in einer Reihenfolge, die durch die Partialdrucke des Trioxyds bestimmt wird. Befördert wird die

Zersetzung durch Anwesenheit von Kohle, Schwefel, Kupfer, Quecksilber und anderen Metallen, sowie von organischen Verbindungen. Bei der Reduktion der Schwefelsäure mit Kohle, die nach den Gleichungen:

$$2\,H_2SO_4 + C \rightarrow 2\,SO_2 + 2\,H_2O + CO_2$$

und

$$H_2SO_4 + C \rightarrow SO_2 + H_2O + CO$$

verläuft, entstehen außerdem Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, durch die das Schwefeldioxyd verunreinigt ist. Die Reduktion mit Schwefel wurde von Pictet technisch so ausgeführt, daß er Schwefelsäure in dünnem Strahle in geschmolzenen Schwefel von 400° C einfließen ließ. Wasserstoff reduziert Schwefelsäure, die auf 160° C erhitzt ist[1025b]), ein Vorgang, der durch Platin katalytisch so stark beschleunigt wird, daß er schon bei Zimmertemperatur vor sich geht[1025c]). Auch durch Reduktion von Sulfaten mit Kohle kann nach Jakobs[1026a]) SO_2 gewonnen werden, wobei im elektrischen Ofen mit viel Kohle gemischtes $BaSO_4$ in BaS verwandelt wird, welches letzteres nach Gl.: $BaS + 3\,BaSO_4 = 4\,BaO + 4\,SO_2$ reagiert. Die Kohle kann in diesem Prozeß nach Martin und Fuchs[1026b]) durch Eisen ersetzt werden. Hierdurch wird eine Herabsetzung der Reaktionstemperatur erreicht, und zwar verläuft die Reaktion in etwa einer halben Stunde vollständig für $CaSO_4$ bei etwa 750°, bei $SrSO_4$ bei etwa 850° und bei $BaSO_4$ bei etwa 950°. Bei Anwendung einer genügenden Menge Eisen findet vollständige Umsetzung von Sulfat zu Sulfid statt. Reicht die Menge des Eisens in dem Gemisch zur vollständigen Reduktion nicht aus, so tritt bei einer um etwa 150° höheren Temperatur eine verhältnismäßig sehr rasch verlaufende SO_2-Entwicklung unter Bildung von Ferriten gut definierter Zusammensetzung ein (bei $CaSO_4$: $3\,CaO \cdot 2\,Fe_2O_3$, bei $SrSO_4$: $2\,SrO \cdot Fe_2O_3$ und bei $BaSO_4$: $BaO \cdot Fe_2O_3$). Der Prozeß eignet sich zur technischen Darstellung von SO_2. Zu erwähnen ist noch die Bildung von Schwefeldioxyd bei der Zersetzung der Thioschwefelsäure und der Polythionsäuren. Diese Zersetzung kann nach Pierron[1025d]) auch durch Elektrolyse von Ammoniumthiosulfat hervorgerufen werden, wobei SO_2 an der Anode auftritt.

Das reinste Schwefeldioxyd für Laboratoriumszwecke erhält man durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure mit Kupfer oder Quecksilber oder von Schwefel mit Kupferoxyd.

Physikalische Eigenschaften des Gases.

Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck ein farbloses Gas von charakteristischem Geruch. Die Dichte beträgt unter Normalbedingungen nach den übereinstimmenden Messungen von Leduc[1026]), Jacquerod und Pintza[1027]) und von Baume[1028]) 2,2639 (bezogen auf Luft = 1). Danach ist die Dichte bezogen auf Sauerstoff 2,0484 (nach D. Berthelot[1028a]): 2,04835), und ein Liter SO_2 wiegt bei 0° und 760 mm Druck (45° Breite, Meeresniveau) 2,9267 g[1029]). Scheuer[1030]) fand genau denselben Wert. Ältere Werte für die Dichte waren die von Davy (2,193), Thomson (2,2222), Gay-Lussac (2,255), Regnault (2,221), Bleekrode (2,234 [15°][1107])), Buff[1030a]) (2,2277), Marchand[1029a]) (2,0412) und Berzelius (2,247); die oben angegebene wesentlich höhere Zahl erscheint aber durch die völlige Übereinstimmung der sorgfältigen Messungen aus dem

Genfer Laboratorium mit denen Leducs bis etwa auf eine Einheit der letzten Dezimalstelle sichergestellt. Besonders eingehend ist die Untersuchung von Baume, der auch die mögliche Fehlerquelle der Absorption von SO_2 an den Glaswänden der Dichteballons berücksichtigt hat; zufällig fällt der Mittelwert seiner zwei Versuchsreihen, deren größte Abweichungen etwa 0,0004 sind, genau mit dem Mittel aus Leducs Resultaten zusammen. Die Dichte von Schwefeldioxyd kann somit als bis auf 0,01—0,02 Proz. sicher gelten.

Schwefeldioxyd gehört zu den am leichtesten kondensierbaren Gasen und zeigt demgemäß bei gewöhnlicher Temperatur und bis zu ziemlich hohen Temperaturen hinauf starke Abweichungen von den Gasgesetzen. Der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck beträgt für einen Druck von 760 mm Hg 0,0039028, für 980 mm 0,0039804 (Regnault[1031a]). Nach den Untersuchungen von Amagat[1032]) ist der Ausdehnungskoeffizient

$$\frac{1}{v_t}\frac{\Delta v}{\Delta t} = \alpha_p$$

(also nicht wie gewöhnlich auf v_0 bei 0^0 bezogen) für Drucke von etwa 1 Atmosphäre bei

t^0:	15^0	25^0	50^0	75^0	100^0	150^0	200^0	250^0
α_p:	0,004010	3940	3846	3792	3757	3718	3695	3686.

Nach Leduc[1026]) läßt sich von 0^0—200^0 unter 760 mm Druck die Ausdehnung gut wiedergeben durch die Interpolationsformel

$$\alpha_t = 10^{-6}(4010 - 1{,}86t + 78\cdot 10^{-4}t^2 - 12\cdot 10^{-6}t^3).$$

Der Spannungskoeffizient für konstantes Volumen beträgt zwischen 0^0 und 100^0 nach Magnus[1031]) 0,0038591, nach Regnault 0,0038453, nach Leduc[1026]) 0,003845, und zwar für einen Anfangsdruck von 1 Atmosphäre.

Die Kompressibilität bei schwachen Drucken zeigt die Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz besonders deutlich und ist sehr wichtig für die Berechnung der Grenzdichten und somit des Molekulargewichts. Regnault[1031a])[1031b]) hat die Kompressibilität von Schwefeldioxyd in zwei Versuchsreihen bei $7{,}7^0$ und in einer Versuchsreihe mit sehr reinem Gas bei $1{,}7^0$ zwischen 746 und 1235 mm Druck gemessen. Aus seinen Ergebnissen berechnen wir den Wert des Koeffizienten der mittleren Abweichung vom Mariotteschen Gesetz zwischen 1 und 2 Atm. Druck

$$A_1^2 = \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{p_2 v_2 (p_2 - p_1)}$$

für $1{,}7^0$ und $p_{1,2}$ in Atm. zu 0,02576 und daraus extrapoliert auf 0^0 $A_1^2 = 0{,}0265$, welcher Wert sicher etwas zu hoch ist. Genauer sind die Bestimmungen von Leduc und Sacerdote[1026]),[1033]) bei 16^0 zwischen 1 und 2 Atmosphären, wonach $A_1^2 = 255\cdot 10^{-6}$ (Druckeinheit cm Hg) oder umgerechnet auf Atmosphären $A_1^2 = 0{,}01915$. Daraus ergibt sich, reduziert auf 0^0, der in der folgenden Tabelle angeführte Wert, der bis auf etwa eine Einheit der letzten Dezimalstelle genau sein dürfte.

Jacquerod und Scheuer[1034]) haben bei 0^0 direkt zwischen 200 und 400 mm 0,0003141 und zwischen 400 und 800 mm 0,0003106 (Einheit cm Hg) für die Abweichungskoeffizienten vom Mariotteschen Gesetz gefunden; ihre Zahlen sind in der unten folgenden Tabelle auf Atmosphären umgerechnet.

Später hat auch D. Berthelot[1035]) direkt die Kompressibilität von Schwefeldioxyd bis zu Drucken von $^1/_4$ Atmosphäre hinab gemessen und an der Hand seiner unten angeführten Ergebnisse gezeigt, daß pv für SO_2 bis zu 2 Atmosphären eine lineare Funktion der Dichte ist. Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus den Messungen der Kompressibilität zwischen $^1/_2$ und 1 Atmosphäre oder zwischen 1 und 2 Atmosphären durch einfache Formeln (vgl. [1035a])) den Koeffizienten der Abweichung vom idealen Gaszustand (Grenzkoeffizienten) A_0 und damit die Grenzdichten und das Molekulargewicht zu berechnen.

Schließlich haben Jacquerod und Pintza[1027]) (J. u. P.) und Baume[1028])(B.) Dichtebestimmungen von Schwefeldioxyd bei verschiedenen Drucken vorgenommen und für das Gewicht eines Liters SO_2 unter Normalbedingungen gefunden:

bei einem Druck von	311,3 mm	1,1820 ± 0,00017	(B.)
	380 mm	1,4457 ± 0,0004	(J. u P.)
	588,2 mm	1,9802	(B.)
	570 mm	2,1817	(J. u. P.)
	760 mm	2,9266 ± 0,0003	(B.)

Daraus läßt sich wieder die Kompressibilität und ein annähernder Wert für den Abweichungskoeffizienten $A_{0,5}^1$ berechnen.

In der folgenden Tabelle sind alle diese Resultate zusammengestellt und aus den gemessenen Abweichungskoeffizienten der Wert des Grenzkoeffizienten A_0^1 nach den Formeln D. Berthelots berechnet:

Koeffizienten der mittleren Abweichung vom Mariotteschen Gesetz bei 0⁰.

Aus den Versuchen von	$A_{0,25}^{0,5}$	$A_{0,5}^1$	A_1^2	Daraus berechnet A_0^1
Regnault	—	—	0,0265	—
Leduc u. Sacerdote	—	—	0,0260	0,0236
Jacquerod u. Scheuer	0,02361	0,02387	—	0,0236
D. Berthelot	0,02366	0,02407	0,02617	0,0237
Baume	—	—	—	0,0238

Die Zahlen für den Grenzkoeffizienten A_0^1 stimmen gut überein; ihr Mittel ist 0,0237. Durch einfache Reduktion der bei 0^0 und 760 mm Druck beobachteten Dichte mit dem Faktor $(1 - A_0^1)$ erhält man die Grenzdichte, d. h. die Dichte, die das Gas bei 0^0 im idealen Gaszustand haben würde. Diese Dichte bezogen auf $O = 16$ gibt als Molekulargewicht von Schwefeldioxyd: 64,05.

Die Kompressibilität bei höheren Temperaturen bestimmten Amagat[1032]) und Leduc[1026]),[1036]). Jener fand für die Abweichung vom Mariotteschen Gesetz bei

15^0	25^0	50^0	100^0	150^0	200^0	250^0
0,0185	0,0158	0,0110	0,0054	0,0032	0,0021	0,0016

Über 250^0 verhält sich Schwefeldioxyd wie ein ideales Gas. Leduc findet bei 100^0 den Abweichungskoeffizienten zwischen 760 mm und 1040 mm 0,000097 oder umgerechnet in Atmosphären 0,0074.

Die Kompressibilität für höhere Drucke bis zu 60 Atm. und verschiedene Temperaturen hat Roth[1037]) im Hinblick auf die Überprüfung der van der Waalsschen Zustandsgleichung sehr eingehend untersucht. Es ergibt sich, daß die Kompressibilität, die viel größer ist, als sie das Mariotte-Gay-Lussacsche Gesetz verlangt, mit steigender Temperatur immer mehr abnimmt und sich der normalen nähert:

Relatives Volumen $v \cdot 10^5$

p(atm.) interpoliert	bei 58°	bei 99,6°	bei 183,2°
10	8560	9440	—
14	4040	6420	—
18	—	4405	—
24	—	3345	—
32	—	2305	2640
40	—	1450	2040
60	—	—	1375
80	—	—	930
100	—	—	680

Ein etwaiges Minimum der Kompressibilität, wie für andere Gase gefunden wurde, wird also bei 183° sicher noch nicht erreicht.

Diese Beobachtungen lassen sich annähernd durch die Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 + b)(1 + \alpha t)$$

wiedergegeben, wenn man annimmt, daß b mit der Temperatur wächst, und zwar wird für $a = 0{,}03002$ bei 58° $b = 0{,}0062$, bei 96,6° $b = 0{,}0094$, für 183,2° $b = 0{,}0084$ (über die Berechnung der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung für SO_2 s. auch S. 354).

Messungen der Kompressibilität zwischen 33° und 105° und Drucken bis 25 Atm. s. auch bei Briner und Cardoso[1038]).

Die Zähigkeit von SO_2 ist nach Grahams[1039a]) Messungen, in absoluten Einheiten berechnet, bei 0° $1225 \cdot 10^{-7}$, bei 20° $1380 \cdot 10^{-7}$ (O. E. Meyer[516]),[1041])). H. Vogel[1041a]) findet mit Hilfe der Methode der schwingenden Scheiben bei 0° $1183 \cdot 10^{-7}$, Smith[1038a]) nach der Methode von Rankine bei 18° $1253 \cdot 10^{-7}$, bei 100° $1650 \cdot 10^{-7}$ cgs. Die Diffusion gegen Wasserstoff hat Loschmidt[1039]) untersucht und den Diffusionskoeffizienten zu 0,483 cm²/sec bei 0° bestimmt oder auf Luft bezogen 0,68, was mit dem theoretischen Wert 0,6708 gut übereinstimmt*). Nach der kinetischen Gastheorie berechnen sich ferner für SO_2-Gas unter Normalbedingungen folgende Molekularwerte: Molekulargeschwindigkeit 30040 cm/sec; mittlere Weglänge zwischen zwei Zusammenstößen $470 \cdot 10^{-8}$ cm (Meyer), oder $468 \cdot 10^{-8}$ cm (Dorn[1042])) oder $390 \cdot 10^{-8}$ cm (Stefan) oder nach Valentiner aus Versuchsdaten von Graham[1039a]) für die Tabellen von Landolt-Börnstein (V. Aufl. S. 121) berechnet: $290 \cdot 10^{-8}$; der Durchmesser der Molekel ist nach Exner[1044a]) $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm, nach Dorn $6{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm, während Walden[565]) aus der Siedetemperatur unter bestimmten Voraussetzungen $1{,}2 \cdot 10^{-8}$ cm ableiten will.

*) Die Versuche Hoods[1040]), der die Diffusionsgeschwindigkeit aus Absorptionsgeschwindigkeiten in Gasgemischen ermittelt hat, haben nicht zu brauchbaren Zahlen geführt.

Das Wärmeleitvermögen von Schwefeldioxyd ist von Eucken[1040a]) im Verhältnis zu Luft bei 0^0 gemessen worden; setzt man die Wärmeleitfähigkeit der Luft $= 5{,}66 \cdot 10^{-5}$ (bei 0^0), so ergibt sich für Schwefeldioxyd $1{,}95_0 \cdot 10^{-5}$.

Die spezifische Wärme von Schwefeldioxyd bei konstantem Druck hat nur Regnault[1043]) direkt gemessen, und zwar nach seiner Durchströmungsmethode zwischen 16^0 und 202^0 $c_p = 0{,}1544$ gefunden. Das entspricht einer mittleren Molekularwärme für konstanten Druck bei etwa 100^0 von $C_p = 9{,}891$. Man kann C_p wegen der großen Abweichung vom idealen Gaszustand aus den wiederholt gemessenen Werten von $k = C_p/C_v$ unter Anwendung der Beziehung $C_p - C_v = R = 1{,}985$ nur ungenau berechnen. Als Annäherungswert ergibt sich danach aus Thibauts[519]) Messungen von k bei 20^0 für $1/_3$ Atmosphäre 9,26 und für Atmosphärendruck $C_p = 9{,}68$, was unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten mit der Regnaultschen Zahl annähernd übereinstimmt.

Das Verhältnis der spezifischen Wärmen (k) von Schwefeldioxyd unter konstantem Druck und bei konstantem Volumen wurde von folgenden Forschern bestimmt:

Autor	Verfahren	Temperatur	k
Masson[1043a])	Schallgeschwindigkeit	0^0	1,248
Müller[1044])	Assmanns Methode period. Stöße einer Fl.-Säule	16^0 bis 34^0	1,2563
Cazin[1045])	Adiabatische Expansion	Z. T.	1,262
Fürstenau[1046])	Resonanzmethode Quincke-Kalähne	12^0 bis 13^0	1,2742
Thibaut[519])	Schallwellen	20^0	1,258
G. Schweikert[1044b])	Schallgeschwindigkeit	—	1,2664
J.R.Partington u.HJ.Cant[1045a])	″	13,2	1,290
K. Schöler[1045b])	—	20^0	1,273*)
″ ″	—	″	1,347**)

Diese Resultate stimmen, auch wenn man die kleinen Temperaturunterschiede nicht außer acht läßt, nicht besonders gut überein; auffallend ist, daß einerseits die älteren Werte, die durchweg niedriger sind, miteinander übereinstimmen, während andererseits die neueren Werte nahe zusammen liegen. Fürstenau hat auch die Abhängigkeit der Größe von der Temperatur untersucht:

t	143^0	$234{,}7^0$	$313{,}4^0$	$325{,}4^0$	$394{,}7^0$	$489{,}5^0$
k	1,2599	1,2452	1,2397	1,2356	1,2223	1,2130;

die Zahlen lassen sich durch die Interpolationsformel $k = 1{,}28 - 0{,}0001354\,t$ wiedergeben. Die Abhängigkeit vom Druck hat Thibaut näher untersucht und bei 21^0 und $1/_3$ Atmosphäre $k = 1{,}273$ erhalten. Diese Veränderung ist, in Anbetracht der starken Abweichungen des Schwefeldioxyds vom Mariotteschen Gesetz in diesem Gebiet eher kleiner, als man (etwa im Vergleich zu Schwefelwasserstoff) erwarten würde. Mit diesem Ergebnis in Widerspruch steht das Resultat der erwähnten Untersuchung von Schöler[1045b]), der statt einer Abnahme eine Zunahme von k mit steigendem Drucke fand.

*) Bei $1/_2$ Atm.
**) Bei $2^1/_2$ Atm.

Die spezifische Wärme von Schwefeldioxyd bei konstantem Volumen hat nach der Explosionsmethode Pier[1047]) im Nernstschen Laboratorium durch Verbrennen von Schwefelkohlenstoff gemessen.

Er fand das sehr interessante Resultat, daß innerhalb der Versuchsfehler die mittlere Molekularwärme von Schwefeldioxyd bei hohen Temperaturen gleich ist der des gleichatomigen und vielleicht ähnlich konstituierten Gases CO_2. Er setzt die mittlere Molekularwärme bei konstantem Volumen zwischen 0^0 und t^0 (gültig bis zu 2000^0)

$$C_v = 6{,}800 + 33 \cdot 10^{-4}t - 95 \,.\, 10^{-8}t^2 + 1 \cdot 10^{-10}t^3$$

(vgl. auch Bjerrum[1047a])). Für die wahre spezifische Wärme von SO_2 bei 20^0 berechnen wir aus C_p und k $C_v = 7{,}69$, was allerdings wesentlich höher ist als der für CO_2 gefundene Wert (s. dieses Handbuch III. Band II. Abteilung, S. 258ff.).

Das Lichtbrechungs- und das Dispersionsvermögen von gasförmigem Schwefeldioxyd haben Dulong, Mascart, Ketteler und in neuerer Zeit sehr genau nach Jamins Methode Walker, Stuckert, Cuthbertson und Metcalfe, Mr. und Mrs. Cuthbertson bestimmt. Die älteren Beobachtungen sind wegen der mangelnden Dichtebestimmungen zum Teil unsicher. Nach den Präzisionsmessungen Walkers[1048]) lassen sich die bei einer Temperatur t und einem Druck p (in Atmosphären) gemessenen Brechungszahlen n′ auf 0^0 und 760 mm nach der Formel

$$n = 1 + \frac{(n' - 1)[1 + 0{,}000398\,(p - 1)]}{1 + 0{,}00416\,t}$$

zurückführen; diese Formel gilt offenbar nur in engem Bereich nahe den Normalbedingungen und als Korrektionsformel; wir benützen sie daher als solche, um die älteren Beobachtungen auf gasförmiges Schwefeldioxyd bei 0^0 und 760 mm Druck umzurechnen, was in der folgenden Zusammenstellung durchgeführt ist. Cuthbertson und Metcalfe geben die Brechungszahlen bezogen auf die theoretische Dichte (den idealen Gaszustand) an, und ihre Werte sind daher hier, auch um den Vergleich zu ermöglichen, mittels des Faktors 0,97722 auf die tatsächliche Dichte von Schwefeldioxyd unter Normalbedingungen umgerechnet.

Brechungszahlen für gasförmiges SO_2 bei 0^0 und 760 mm Hg Druck.

Lichtart: Wellenlänge:	— weißes Licht	Li 0,6708	Na(D) 0,5889	Hg 0,5561	Tl 0,5351	Hg 0,4359 μ
Dulong[1049])	1,000686	—	—	—	—	—
Mascart[1050a])	—	—	1,000682	—	—	—
Mascart[1050a])	—	—	1,000703	—	—	—
Ketteler[1050])	—	1,0006719	1,0006759	—	1,0006907	—
Walker[1048])	—	—	1,0006758	—	—	—
Cuthbertson u. Metcalfe[1051])	—	1,000656	1,0006763	1,000679	—	—
Stuckert[1052])		1,0006666	—	1,000682	—	1,000696

In der Brechungszahl für Natriumlicht stimmen diese Messungen (bis auf Mascarts sicher zu hohe Zahl) sehr gut überein, und wir können mit großer Sicherheit $n_D = 1{,}000676$ aunehmen. Die Molekularrefraktion von gasförmigem Schwefeldioxyd berechnet sich daraus nach der $(n^2 - 1)$-Formel (Lorenz-Lorentz) zu 9,93, nach der $(n - 1)$-Formel (Gladstone) zu 14,90.

Weniger zuverlässig sind die Bestimmungen der Dispersion des Schwefeldioxyds. Kettelers Werte stimmen untereinander wenig überein, und Stuckert, der nach zwei Methoden mittels des Jaminschen Interferometers mit stetiger und unstetiger Zustandsänderung arbeitete, hatte gerade bei Schwefeldioxyd mit sehr großen Versuchsschwierigkeiten zu kämpfen, so daß die Zahlen unsicher sind. Vorzuziehen sind für die Dispersion von gasförmigem Schwefeldioxyd die Bestimmungen von Mr. und Mrs. Cuthbertson[1053]), deren folgende Angaben sich, was zu beachten ist, auf die theoretische Dichte von Schwefeldioxyd (den idealen Gaszustand) beziehen:

Wellenlänge λ in μ	0,6700	0,6500	0,5800
$(n - 1) \cdot 10^8$	65640	65710	66126
λ	0,5461	0,5000	extrapoliert $\lambda = \infty$
$(n - 1) \cdot 10^8$	66397	66863	64154

entsprechend der Formel:

$$n = 1 + \frac{5{,}728 \cdot 10^{27}}{8929 \cdot 10^{27} - \nu^2},$$

wo ν die Schwingungszahl des betreffenden Lichtes ist.

Für die Dielektrizitätskonstante von gasförmigem Schwefeldioxyd liegen nur wenige brauchbare Bestimmungen vor. Abgesehen von den Messungen von Perry und Ayrton[1054]), die für die Dielektrizitätskonstante D bezogen auf Luft 1,0037, demnach bezogen auf das Vakuum 1,0052 — sicher viel zu niedrig — fanden, hat nur Klemenčič[1055]) bei gewöhnlicher Temperatur D bestimmt und bei $14{,}7^0$ und Atmosphärendruck 1,009505 gefunden, während Baedeker[1056]) von diesem Wert ausgehend die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Temperatur nach Nernst's Methode gemessen hat. Danach läßt sich D zwischen $-10{,}3^0$ und $+103{,}3^0$ durch die empirische Formel

$$D_t = 1 + 9{,}93 \cdot 10^{-3}(1 - 6{,}13 \cdot 10^{-3}t + 1{,}87 \cdot 10^{-5}t^2)$$

wiedergeben. Hieraus berechnet sich für 0^0 und Atmosphärendruck $D_0 = 1{,}00993$. Dieser Wert dürfte richtiger sein als der von Klemencić extrapolierte, denn wie Baedeker gezeigt hat, ist die Clausius-Mossottische Konstante

$$K = \frac{D - 1}{(D + 2)\,d}$$

für Schwefeldioxyd durchaus nicht unabhängig von Temperatur und Druck. Das geht auch aus der folgenden Tabelle hervor, in der die von Baedeker gemessenen Werte von D mit den aus K für verschiedene Temperaturen berechneten verglichen sind. Allerdings hat Rudorf[1057]) gelegentlich darauf

aufmerksam gemacht, daß die von Baedeker in diese Formel eingesetzten Dichtewerte nicht die den bekannten Abweichungen des Gases vom Mariotteschen Gesetz entprechenden sind, und hat die Zahlen dementsprechend korrigiert (4. Spalte). Obwohl dadurch die Annäherung an die Beobachtung eine etwas bessere wird, zeigt die Tabelle doch, daß die Clausius-Mossottische Beziehung im Falle von Schwefeldioxyd nicht zutrifft:

Temperatur	D beobachtet (interpoliert)	D berechnet Baedeker	D berechnet Rudorf	K Rudorf
0^0	(1,00993)	(1,00993)	(1,00993)	1,127
10^0	1,00932	1,00952	—	—
60^0	1,00689	1,00802	1,00760	1,022
100^0	1,00560	1,00714	1,00635	1,042

Auch Maxwells Beziehung trifft hier nicht zu, denn für $n_\infty = 1{,}00064154$ (s. S. 348) würde $D = n_\infty^2 = 1{,}00128$, was mit dem beobachteten Wert gar nicht übereinstimmt und auf starke anomale Dispersion im Ultraroten weist.

Schwefeldioxyd ist diamagnetisch. Aus dem Wert der Suszeptibilität für das verflüssigte Gas berechnet Pascal[1058]) diese Größe für gasförmiges Schwefeldioxyd bei 0^0 und 760 mm Druck zu $-8{,}5 \cdot 10^{-10}$.

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes in Schwefeldioxyd konnten schon Kundt und Röntgen[1059]) bei 100^0 und 200 Atmosphären Druck feststellen. Bichat[1060]) ist es gelungen, sie bei $3^1/_2$ Atmosphären Druck zu messen, und er findet (wenn die elektromagnetische Drehung von Schwefelkohlenstoff bei 0^0 gleich 1 genommen wird) für gasförmiges Schwefeldioxyd 0,00893, was auf Normalbedingungen extrapoliert die Zahl $R = 0{,}00293$ ergeben würde.

Die Rotation der elektrischen Entladung in Schwefeldioxyd unter dem Einfluß eines Magneten (de la Rive-Effekt) hat Mallik[1061]) bei verschiedenen Drucken untersucht.

Über Vergleiche von Entladungspotentialen in Schwefeldioxyd und anderen Gasen nat Zorn[1062]) gearbeitet und die besonders hohe Durchschlagsfestigkeit von Schwefeldioxyd beobachtet. Minimalpotentiale für die stille elektrische Entladung in Schwefeldioxyd unter Atmosphärendruck bestimmte Riesenfeld[1062a]),[1062b]).

Die optische Absorption von Schwefeldioxyd haben im Ultravioletten Liveing und Dewar[1063]) untersucht. Es gibt eine sehr deutliche Absorptionsbande zwischen 317,9 und 263,0 $\mu\mu$ und eine schwächere, die von der weniger brechbaren Seite ausgehend bis etwa 344,0 $\mu\mu$ reicht. Nach K. Schaefer[1063a]) liegt die Absorptionsbande für Atmosphärendruck etwa zwischen 346,0 und 360,0 $\mu\mu$. Im Ultraroten ist die stärkste Absorptionsbande die bei 7,4 $\mu\mu$, außerdem gibt es noch schwächere Banden. Bahr[1064]) hat den Einfluß des Drucks auf die Lage dieser Bande studiert. Über Absorption im Ultraroten vgl. auch Rubens und v. Wartenberg[1065]).

Die Absorption von Kathodenstrahlen in Schwefeldioxyd bestimmte mit Hilfe der Sekundärstrahlung Bärwald[1066]) und fand bei 18^0 und 1 mm Druck als Absorptionskoeffizienten 0,00665, Becker[1067]) 0,00622.

Die Ionisation in Schwefeldioxyd durch Röntgenstrahlen und Becquerelstrahlen ist mehrfach untersucht worden. Die Ionisation beträgt (bezogen auf Luft gleich 1) für weiche Röntgenstrahlen 7,97 (Strutt[1068]) oder 11,05 (Mc Clung[1069]), für harte Röntgenstrahlen 2,3 (Eve[1070]) oder nach Mc Clung 4,79, durch primäre γ-Strahlen 2,27, durch sekundäre γ-Strahlen 2,17, durch β-Strahlen (von U) 2,25, durch α-Strahlen von Ra 2,01 (Kleeman[1071])[388a]), durch α-Strahlen von U 0,94 (Laby[1072])). Die starken Abweichungen zwischen den Einzelergebnissen für gleiche Strahlengattungen dürften nur auf wesentlichen Verschiedenheiten in den Versuchsanordnungen beruhen.

Flüssiges und festes Schwefeldioxyd.

SO_2 gehört zu den am leichtesten kondensierbaren Gasen. Schon die Abkühlung in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung genügt bei normalem Druck, um es zu verflüssigen, und auf diesem Wege erzeugte auch zuerst Faraday[1073e]) 1823 flüssiges SO_2*). Auch durch Abkühlen eines mit SO_2 gefüllten Gefäßes durch Übergießen mit Äther (Loir und Drion[1073b])) oder durch Adsorption an festen Körpern wie Holzkohle, die nachher im zugeschmolzenen Rohr erhitzt wurden (Melsens[1073a]), erhielt man flüssiges SO_2. Gegenwärtig wird flüssiges Schwefeldioxyd fabrikmäßig dargestellt und in gläsernen Syphons oder in schmiedeeisernen Zylindern in den Handel gebracht (das Eisen wird, wenn nicht über 0,7 Proz. Wasser zugegen sind, nach Lange[1073]) nicht angegriffen).

Über die technische Darstellung vgl. die ausführliche Monographie von Harpf[1240]). Verdünntes Schwefeldioxyd wird nicht vollständig und für die Technik nicht rasch genug kondensiert, daher absorbiert man nach dem Verfahren von Hänisch und Schröder das Schwefeldioxyd aus den Gasen (die aber mindestens 4 Proz. SO_2 enthalten sollen) zunächst in kaltem Wasser, treibt es dann durch Erhitzen aus, trocknet das Gemisch von Wasserdampf und SO_2 und verflüssigt durch Kompression das SO_2. Die Erzeugung ist wenig lohnend, da der Verbrauch an flüssigem SO_2 beschränkt ist, sie wird in den Zinkhütten Schlesiens ausgeführt, wo aus ZnS neben Zn verdünnte SO_2-Gase als Nebenprodukte gewonnen werden. Technisches flüssiges Schwefeldioxyd ist zumeist etwas gelblich gefärbt (wahrscheinlich durch geringen Gehalt an Schmieröl der Kompressoren) und enthält meistens einige Zehntel Prozente Wasser. Gereinigt wird es am einfachsten durch fraktionierte Destillation.

Bei weiterer Abkühlung (etwa in einem Kohlensäure-Äther-Bad) erstarrt das Schwefeldioxyd zu einer weißen kristallinischen Masse.

Der Siedepunkt von flüssigem Schwefeldioxyd bei Atmosphärendruck ist -10^0. Der Schmelzpunkt von festem Schwefeldioxyd liegt bei $-72{,}5^0$. Die kritische Temperatur ist $+157{,}24^0$, der kritische Druck beträgt 78 Atmosphären; die kritische Dichte ist 0,52. Diese Zahlen sind Mittelwerte aus den zuverlässigsten aller vorliegenden Messungen, die in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind:

*) Vorher hat angeblich schon Northmore (1805) flüssiges Schwefeldioxyd beschrieben.

Autor	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Krit. Temperatur	Krit. Druck atm.	Krit. Dichte
Faraday[1073c)]	— 76,1	— 10°	—	—	—
Bunsen[1074)]	—	— 10,5° (744 mm)	—	—	—
Andreef[1075)]	—	— 9,9° (754 mm)	—	—	—
Regnault[1043)]	—	— 10,08° (760 mm)	—	—	—
Drion[1076)]	—	— 8°	157,0°	?	—
Pierre[1077)]	—	— 8°	—	—	—
Sajotschewsky[1077a)]	—	—	155,4°	78,9	—
Cailletet u. Mathias[1095)]	—	—	156,0°	—	0,52
Schuck[1077b)]	—	—	155°	—	—
Eversheim[1077e)]	—	—	156,8°	—	—
Walden u. Centnerszwer[1078)]	— 72,70°	—	157,26°	—	—
Centnerszwer[1079)]	—	—	157,26° ± 0,2°	—	—
Gibbs[1080)]	—	— 10,09° (760 mm)	—	—	—
Briner[1081)]	—	—	157,20°	77,95	—
Travers u. Usher[1082)]	—	—	157,3°	—	—
Baume[1083)]	— 72,3°	—	—	—	—
Scheuer[1084c)]	—	— 9,69°	—	—	—
Cardoso[554)]	—	—	157,25°	78,25 77,95	0,513
Niggli[1084a)]	—	—	157,6°	—	—
Cardoso u. Bell[1084b)]	—	—	157,15°	77,65	0,513
Stock, Henning, Kuß[1082a)]	—	— 10,0° (760 mm)	—	—	—
van der Goot[978a)]	— 75,2°	—	—	—	—
Bergstrom[1084d)]	—	— 10,02° ± 01°	—	—	—

Für den Siedepunkt liegen merkwürdigerweise sehr abweichende Beobachtungen vor. Sind Drions und Pierres Bestimmungen sicher viel zu hoch ausgefallen, so ist andererseits die Bestimmung von Gibbs deshalb unsicher, weil sein Thermometer nicht mit einem Standard- oder Luftthermometer geeicht war. Gegen die neuerdings von Scheuer aus seinen Dampfdruckmessungen interpolierte Zahl — 9,69° lassen sich wesentliche Einwendungen erheben, namentlich gegen die Art der Ableitung aus seinen übrigens untereinander wenig übereinstimmenden Dampfdruckbestimmungen. Durch graphische Ausgleichung und Interpolation seiner Messungen findet man vielmehr — 9,8°. Außerdem ist nur noch Regnaults Wert brauchbar, der gleichfalls aus Dampfdruckmessungen interpoliert ist, da seine direkten Siedepunktsbestimmungen keinen konstanten Wert ergaben. Die Unsicherheit über die Lage des Siedepunktes ist erst durch die Präzisionsbestimmung von Stock, Henning und Kuss[1082a)] behoben worden.

Für die kritische Temperatur*) stimmen die neueren sehr genauen Bestimmungen bis auf wenige Hundertstel Grade miteinander überein; namentlich Travers und Usher[1082)] haben die Erscheinungen in der Nähe der kritischen Temperatur von Schwefeldioxyd, die dabei auftretende Opaleszenz und die Cagniard-Latoursche Temperatur sehr eingehend untersucht.

Für den kritischen Druck, der durch kleine Verunreinigungen von „permanenten" Gasen leicht scheinbar erhöht wird, wurden die neueren niedrigeren Zahlen von Briner, Cardoso sowie Cardoso und Bell als richtig angenommen.

Über die kritische Dichte vgl. auch S. 357.

*) Die Beobachtungen von Ladenburg[1084)] (157° bis 161°) sind als bloß ungefähre in die Tabelle nicht aufgenommen. Aus der Kurve (ohne Zahlenangaben), die Clark[1085)] gelegentlich seiner Untersuchung der Erscheinungen in der Nähe der kritischen Temperatur für die kapillaren Steighöhen von flüssigem Schwefeldioxyd zeichnet, läßt sich gleichfalls etwa 157° für die kritische Temperatur ablesen.

Dampfdrucke von Schwefeldioxyd.

t	Faraday 1073c)	Regnault 1043) 1086)	Pictet 1087)	Bunsen 1074)	Blümcke 1088)	Sajotschewsky 1075)	Sims 1080)	Briner u. Cardoso 1038)	Steele u. Bagster 1090)	Scheuer 1084c)	Bergstrom 1090a)
— 90°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,5
— 85°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	4,1
— 80°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	8,0
— 75°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	12,8
— 73,0°	—	—	—	—	—	—	—	—	21 mm	—	—
— 70°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	19,9
— 67,3°	—	—	—	—	—	—	—	—	30 „	—	—
— 65°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
— 60,3°	—	—	—	—	—	—	—	—	58 „	—	—
— 60°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	43
— 55°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	62
— 53,0°	—	—	—	—	—	—	—	—	94 „	—	—
— 50°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	87
— 45,0°	—	—	—	—	—	—	—	—	152 „	—	120
— 43,66°	—	115,82 mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 40°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	162
— 36°	—	—	—	—	—	—	—	—	260 „	—	—
— 35°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	217
— 30°	—	(287,5 mm)**	270 mm*	—	—	—	—	—	—	—	286
— 25°	—	373,8 mm*	—	—	—	—	—	—	—	—	373
— 20°	—	479,5 „ *	460 mm*	—	—	—	—	—	—	—	478
— 19,5°	—	460 „	—	—	456 mm*	—	—	—	—	—	—
— 17,8°	555 mm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 15°	—	607,9 „ *	—	—	—	—	—	—	—	—	607
— 14,5°	—	—	—	—	—	—	—	—	—	603 mm	—
— 11,5°	—	722 „ *	—	—	722 mm*	—	—	—	—	697 „	—

− 10°	760 mm	762,5 „ *	760 mm*	590 mm?	—	—	—	—	—	750 „	762
− 7,2°	1,12 Atm.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
− 5°	—	1,246* Atm.	1,25* Atm.	1,11* Atm.	—	—	—	—	—	—	947
− 3,3°	1,33 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0°	1,53 „	1,532* „	1,51* „	1,48* „	1,51 Atm.	—	—	1,530 Atm.	—	—	—
+ 4,4°	1,78 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 5°	—	1,865* Atm.	1,90* Atm.	1,91* Atm.	—	—	1,870 „	—	—	—	—
+ 10°	—	2,262* „	2,35* „	2,39* „	—	—	2,265 „	—	—	—	—
+ 17,78°	2,76 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 20°	—	3,240* „	3,30* „	3,54* „	3,37** „	—	—	—	—	—	—
+ 23,1°	3,28 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 30°	—	4,515* „	4,60* „	—	4,46** „	—	—	—	—	—	—
+ 32,2°	4,35 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 33,5°	—	—	—	—	—	—	—	4,80 Atm.	—	—	—
+ 35°	—	5,28* „	—	—	5,45* „	—	—	—	—	—	—
+ 37,8°	5,16 „	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 40°	—	6,15* „	6,20* „	—	—	—	—	—	—	—	—
+ 50°	—	8,19* „	8,30* „	—	—	8,43 Atm.	—	—	—	—	—
+ 54,6°	—	—	—	—	—	—	—	9,10 „	—	—	—
+ 60°	—	10,69* „	—	—	—	11,09 „	—	—	—	—	—
+ 65°	—	(12,13) „	—	—	12,83* „	12,70* „	—	—	—	—	—
+ 72,2°	—	—	—	—	—	15,2* „	—	16,10 „	—	—	—
+ 77,5°	—	—	—	—	17,12* „	17,13* „	—	—	—	—	—
+ 80°	—	—	—	—	—	18,09* „	—	—	—	—	—
+ 98,2°	—	—	—	—	26,96* „	26,86* „	—	—	—	—	—
+ 100°	—	—	—	—	—	27,82* „	—	—	—	—	—
+ 105,2°	—	—	—	—	—	30,7** „	—	31,10 „	—	—	—
+ 120°	—	—	—	—	—	41,56* „	—	—	—	—	—
+ 150°	—	—	—	—	—	71,45 „	—	—	—	—	—

Die mit * bezeichneten Zahlen sind von dem betreffenden Autor interpoliert, die eingeklammerten extrapoliert; die mit ** bezeichneten sind vom Verfasser zum Zwecke des Vergleiches annäherungsweise interpoliert.

Für die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung a und b berechnen sich aus den kritischen Werten (unter Zugrundelegung der Werte von Sajotschewsky) annähernd

$$a = 0{,}01316 \text{ und } b = 0{,}002486.$$

Danach wäre $a - b = 0{,}01067$, während D. Berthelot[1035a]) für Normalbedingungen aus der Kompressibilität bei schwachem Drucke $a - b = 0{,}02305$ und $a = 0{,}028400$, $b = 0{,}005350$ berechnet*).

Für den Dampfdruck von Schwefeldioxyd liegen die in der vorstehenden Tabelle (Seite 352 u. 353) zusammengestellten Resultate vor.

Von etwa -20^0 bis $+10^0$ stimmen die von Regnault gemessenen und aus zwei Versuchsreihen (von denen allerdings die eine durch einen geringen Luftgehalt des Gases unsicher war) interpolierten Dampfdrucke mit den von Faraday gemessenen sehr gut überein und werden ihrerseits bis $+35^0$ durch die (allerdings wesentlich weniger genauen) Messungen von Pictet, von Bunsen und von Blümcke bestätigt. Darüber hinaus sind Regnaults Werte wahrscheinlich um einige Prozente zu niedrig. Daher schließen sich auch die an sich sehr genauen Druckmessungen Sajotschewskys nicht gut an Regnaults Kurve an.

In der Nähe des Siedepunktes hat Scheuer nach der Siedepunktsmethode zwischen $-14{,}5^0$ und $-9{,}5^0$ eine große Zahl von Dampfdruckbestimmungen vorgenommen. Unterhalb -25^0 (entsprechend $^1/_2$ Atmosphäre) liegen außer den Messungen von Steele und Bagster[1090]), die nur gelegentlich der Untersuchung von binären Gemischen mit SO_2 Dampfdrucke gemessen haben, noch die in einer besonderen Tabelle gegebenen neueren Resultate von Burrel und Robertson[1086a]), M. Mund[1087a]) sowie F. Henning und A. Stock[1082a]) vor. Steele und Bagster scheinen selbst keinen Wert auf die absolute Genauigkeit ihrer Resultate, besonders ihrer Temperaturmessung (Pentanthermometer) zu legen. Die Messungen von Mund beschränken sich nur auf 2 Temperaturen, während die von Henning und Stock sich auf ein größeres Temperaturintervall (von -11^0 bis -62^0) erstrecken. Bei den bisher tiefsten Temperaturen (-73^0 bis -87^0) haben Burrel und Robertson gemessen, doch wäre eine Fortsetzung der Bestimmung der Dampfdrucke von Schwefeldioxyd bis zu geringen Drucken hinab für viele Berechnungen, namentlich die durch das Nernstsche Wärmetheorem angeregten, sehr erwünscht:

	fest		
Autor	Burrel und Robertson		
Temperatur ^{0} C . .	$-87{,}4$	$-81{,}3$	$-72{,}9$
Druck mm . . .	3	7	16

	flüssig						
Autor	Henning u. Stock		Mund	H.u.St.	Mund	Henning u. Stock	
Temperatur ^{0} C . . .	$-61{,}71$	$-51{,}18$	$-36{,}13$	$-35{,}89$	$-27{,}20$	$-17{,}28$	$-11{,}17$
Druck mm	38,2	80,2	199,95	206,3	327,2	543,0	721,0

Henning und Stock geben eine Formel für den Dampfdruck (nach Nernst), welche die Beobachtungen zwischen -62^0 und -10^0 wiedergibt:

$$\lg p_{(mm)} = -\frac{1561{,}36}{T} + 1{,}75 \lg T + 6{,}175_7 \cdot 10^{-3} T + 6{,}2047_6.$$

*) Über die Berechnung „reduzierter" kritischer Konstanten a und b, die aber eine theoretische physikalische Bedeutung haben, vgl. Guye[1085a]).

Die Nernstsche Konstante (vgl. S. 190) für Schwefeldioxyd läßt sich als Integrationskonstante der Nernstschen thermodynamischen Dampfdruckformel aus den Dampfdrucken nur annähernd berechnen, weil die Dampfdruckkurve nicht genau genug bis zu hinreichend tiefen Temperaturen bekannt ist. Als Annäherungswert findet man in gleicher Weise wie beim Schwefelwasserstoff (s. S. 224) $C = 1{,}1$ $a = 3{,}3$ aus einer teilweise empirischen Formel, anderseits aus der Abhängigkeit der Verdampfungswärme von der Temperatur 3,42. Wir können also im Mittel vorläufig $C = 3{,}4$ annehmen.

Die Verdampfungswärme von flüssigem Schwefeldioxyd beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck beträgt 96 cal/g. Die molekulare Verdampfungswärme ist sonach $\lambda = 6150$ cal. Die vorliegenden Messungen darüber und über die Abhängigkeit von λ von der Temperatur sind in der unten folgenden Tabelle zusammengestellt.

Verdampfungswärme von Schwefeldioxyd, cal/g.

	Favre und Silbermann [585]	dieselben korrigiert	Favre [1091]	Chappuis [1093]	Cailletet u. Mathias [1095] berechnet	Mathias [1094] gemessen	Estreicher [1092]	Estreicher u. Schnerr [1092a]
— 11,16°	—	—	—	—	—	—	—	95,3
— 10°	(Kp.) 94,56?	83,36?	88,2	—	(95,72)	(96,19)	95,9 ± 0,3	—
0°	—	—	—	91,7	91,87	—	—	—
5,74°	—	—	—	—	89,67	89,38	—	—
9,44°	—	—	—	—	88,24	88,12	—	—
10°	—	—	—	—	88,7	—	—	—
10,5°	—	—	—	—	87,84	87,32	—	—
19,92°	—	—	—	—	84,21	84,48	—	—
25°	—	—	—	—	82,7	—	—	—
30°	—	—	—	—	80,5	—	—	
40°	—	—	—	—	75,5	—	—	—
50°	—	—	—	—	70,9	—	—	—
60°	—	—	—	—	69,0	—	—	—
					Mathias berechnet			
80°	—	—	—	—	61,66	—	—	—
99,10°	—	—	—	—	57,6	—	—	—
110,10°	—	—	—	—	53,9	—	—	—
118,25°	—	—	—	—	50,7	—	—	—
132,30°	—	—	—	—	44,9	—	—	—
143,45°	—	—	—	—	31,1	—	—	—
153,6°	—	—	—	—	15,1	—	—	—
115°	—	—	—	—	(0)	—	—	—

Die Messung von Favre und Silbermann ist mit dem Quecksilberkalorimeter angestellt und hätte eigentlich einen zu hohen Wert ergeben müssen, weil die zur Erwärmung des Schwefeldioxyddampfes von — 10° auf die Kalorimetertemperatur nötige Wärme nicht berücksichtigt wurde. Mit dieser etwas unsicheren Korrektur würde sich der in der dritten Spalte verzeichnete Wert ergeben: wahrscheinlich wird der genannte Fehler durch einen anderen unbekannten kompensiert. Favre[1091]) hat nämlich nach der gleichen Methode den angegebenen, wahrscheinlich zu niedrigen Wert erhalten. Von direkten Bestimmungen der Verdampfungswärme beim Siedepunkt liegen dann nur noch die von Estreicher[1092]) [1092a]) und die von Schnerr[1092b]) vor, deren Methoden auf der Zuführung einer gemessenen Menge elektrischer Energie zu der Flüssigkeit und Wägung oder Messung der verdampften Menge beruhen. Die Zahl von Schnerr bezieht sich auf einen Druck von 707 mm.

Bei 0° hat Chappuis[1093]) eine sehr sorgfältige Messung von λ mit Hilfe des Eiskalorimeters vorgenommen, bei höheren Temperaturen Mathias[1094]) mittels des Schwefelsäurekalorimeters; die eingeklammerten Zahlen sind aus diesen Ergebnissen auf den Siedepunkt extrapoliert. Die übrigen stimmen sehr gut mit den von Cailletet und Mathias[1095]) und später von Mathias[1094]) mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Formel aus ihren Dichtebestimmungen und Regnaults Dampfdruckmessungen berechneten Zahlen für die Verdampfungswärmen überein. Sie lassen sich zwischen 0° und 60° durch die Interpolationsformel $\lambda' = 91,87 - 0,384\,t - 0,000340\,t^2$ wiedergeben, in der man zwischen 0° und 40° das letzte Glied vernachlässigen kann. Über 60° macht die Unstimmigkeit zwischen Regnaults Dampfdrucken und denen von Sajotschewsky die Berechnung zn unsicher. Aber auch da lassen sich Näherungswerte für die Verdampfungswärme nach Mathias[1096]) aus der Summe der inneren und äußeren Arbeit $r + \varrho = \lambda'$ berechnen.

Der von Walden[1078]) gelegentlich aus Bertrands Interpolationsformeln für Regnaults Dampfdrucke berechnete Wert für λ_{-10^0} ist viel zu niedrig. Nicht berücksichtigt ist ferner die von Thomsen für 19° berechnete Verdampfungswärme von flüssigem Schwefeldioxyd. Thomsen[1097]) ermittelte die Lösungswärme von flüssigem Schwefeldioxyd bei 19° in der 300fachen Menge Wasser zu 1500 cal. Die Differenz gegen die Lösungswärme von gasförmigem Schwefeldioxyd (s. S. 380) gibt als Verdampfungswärme bei 19° $\lambda = 6200$ cal/mol oder 96,8 cal/g, was sicher zu hoch ist. Ebenfalls fortgelassen wurde die von Beckmann[1093a]) auf ebullioskopischem Wege ermittelte Zahl von 94,81 cal (bei −10°), die sich aber mit den direkt gefundenen Werten in guter Übereinstimmung befindet.

Für die Verdampfungswärme beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck leiten wir im Mittel 95,5 cal für 1 g SO_2, also als molekulare Verdampfungswärme λ 6100 cal ab. Nach der Troutonschen Regel sollte λ/T_σ für alle Flüssigkeiten konstant sein; es wird in unserem Fall 23,3. Der nach der Nernstschen Formel für den revidierten Trouton-Koeffizienten berechnete Wert wird aber für Schwefeldioxyd bei Atmosphärendruck 21,2, also wesentlich kleiner als λ/T_σ. Es gehört also das flüssige Schwefeldioxyd nicht zu den normalen Flüssigkeiten, sondern ist teilweise assoziiert.

Wenn man von der Verdampfungswärme λ die äußere Verdampfungsarbeit r, die notwendig ist, um den äußeren Druck zu überwinden, abzieht, so erhält man ϱ, die innere Verdampfungswärme, und zwar berechnet Mathias[1093])

für	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	80°	99,10°	111,35°	153,6°
r =	8,22	8,42	8,36	8,30	8,12	7,91	8,03	8,76	8,26	7,47	2,37 cal.
ϱ =	83,0	80,3	76,3	72,0	67,5	63,0	61,0	52,9	49,33	45,83	12,72 cal.

Die Werte über 60° sind mit Hilfe der von Mathias[1096]) bestimmten spezifischen Wärmen der gesättigten Dämpfe berechnet und kontrolliert. Der Ausdruck $\varrho/(\delta - \delta')$, wo δ und δ' die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf sind, ist von 60° an aufwärts recht gut konstant (Regel von Bakker) und im Mittel 47,9.

Die latente Schmelzwärme von festem Schwefeldioxyd beträgt nach Beckmann[1098]) aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung nach van't Hoffs Formel berechnet 27,5 cal/g SO_2, die molekulare Schmelzwärme demnach 1760 cal.

Die Dichte von flüssigem Schwefeldioxyd (Tab. S. 357) hat schon Faraday ($\delta = 1,42$), um die gleiche Zeit Bussy[1099]) ($\delta = 1,45$) gemessen.

Die erste genaue Untersuchung darüber stammt von Pierre[1099a]), der für die Dichte bei −20,48° 1,4911 fand und den Ausdehnungskoeffizienten zwischen dieser Temperatur und −9,47° gemessen hat. Drion[1076]) hat mittels eines Schwefeldi-

oxydthermometers die Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 130° gemessen. Er findet z. B. für den wahren Ausdehnungskoeffizienten bei:

0°	+10°	20°	30°	50°	100°
0,001734	1878	2029	2192	2585	4859

Aber die Verdampfung der Flüssigkeit bedingt bei dieser Methode eine kaum zu vermeidende kleine Fehlerquelle, so daß seine Werte für die Ausdehnung etwas zu klein sind. In der folgenden Tabelle sind daher die aus seinen Ausdehnungskoeffizienten unter Annahme von 1,4340 als Dichte bei 0° berechneten Werte für die Dichte besonders bei hohen Temperaturen eher zu hoch.

Dichte von flüssigem Schwefeldioxyd (interpoliert).

Temperatur	Pierre[1099a)]	Andreeff[1075)]	Drion[1076)]	Cailletet-Mathias[1095)]	Lange[1073)]
—50°	—	—	—	—	(1,5572)
—40°	—	—	—	—	1,5331
—30°	—1,5128	—	—	—	1,5090
—25°	1,5020	—	—	—	1,4968
—20°	1,4899	—	—	—	1,4846
—10°	1,4639	1,4616	—	—	1,4601
	Blümcke[1100a)]				
0°	1,439	1,4336	(1,4340)	1,4340	1,4350
+10°	—	1,4055	1,4085	1,4066	1,4095
+15°	—	1,3914	—	1,3929	1.3964
+20°	1,386	1,3774	1,3821	1,3792	1,3831
+25°	—	1,3633	—	1,3655	1,3695
+30°	1,360	1,3492	1,3545	1,3505	1,3556
35°	1,347	1,3351	—	—	1,3411
40°	—	1,3210	1,3260	1,3220	1,3264
50°	—	—	1,2964	1,2920	1,2957
60°	—	—	1,2655	1,2595	1,2633
70°	—	—	1,2330	1,2268	1,2289
80°	—	—	1,1983	1,1929	1,1920
90°	—	—	1,1609	1,1554	1,1524
100°	—	—	1,1206	1,1134	1,1100
110°	—	—	1,0763	1,0695	—
120°	—	—	1,0258	1,0188	—
130°	—	—	0,9665	0,9575	—
140°	—	—	—	0,8760	—
	Cardoso[1099b)]				
145°	0,8347	—	—	—	—
150°	0,7677	—	—	0,7588	—
152°	—	—	—	0,7256	—
154°	—	—	—	0,6790	—
154,6°	0,6646	—	—	—	—
155°	—	—	—	0,6370	—
155,5°	—	—	—	0,6000	—
155,6°	0,6324	—	—	—	—
156°	0,6153	—	—	0,520	—
156,55°	0,5900	—	—	—	—

Beim Siedepunkt unter Atmosphärendruck ist somit die Dichte des flüssigen Schwefeldioxyds 1,462, das Molekularvolumen beträgt demnach 43,82.

Andreeff[1075)] hat zwischen —9,9° und +40,3° genaue Dichtebestimmungen ausgeführt, für die er folgende Interpolationsformel berechnet:

$$D_t = 1{,}433298 - 0{,}00276894\,t - 0{,}00000027086\,t^2.$$

Endlich verdanken wir Cailletet und Mathias[1095)] eine Präzisionsuntersuchung über die Dichte von flüssigem Schwefeldioxyd und dessen gesättigtem Dampf, auf die noch weiter unten zurückzukommen sein wird. In der Tabelle sind die von diesen französischen Forschern aus ihren Messungen interpolierten Werte*), mit denen der

*) Mathias[1100)] leitet aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände die folgende Interpolationsformel ab, welche die Resultate von Cailletet und Mathias zwischen 90° und 150° ausgezeichnet wiedergibt: $\delta_t = 0{,}080 + 0{,}00287\,t^0 + 0{,}995\sqrt{156 - t^0}.$

früheren Autoren, mit den neueren von Cardoso[1099b]), welche sich nur auf das Intervall von 145° bis 156,55° erstrecken, und mit denen, die Lange[1073]) nach einer anderen Methode bestimmt hat, verglichen. Langes Werte sind aus seinen Dichtebestimmungen bei 21,0°: $\delta = 1{,}3804$ und —45°: $\delta = 1{,}5450$ unter Benutzung der folgenden Ansdehnungskoeffizienten von ihm interpoliert worden:

t°	—45°	—40°	—20°	0°	+20°	30°	50°	70°	100°
Ausdehnungskoeffizient	0,00 156	158	164	175	192	206	240	285	390

Das von Blümcke verwendete Schwefeldioxyd war nicht ganz rein.

Wie die Tabelle zeigt, stimmen die Resultate der verschiedenen Forscher*) (bis auf Drions Dichtebestimmungen) ziemlich gut überein.

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, nimmt die Dichte von flüssigem Schwefeldioxyd bis etwa 100° langsam, dann immer rascher ab, bis innerhalb der letzten zwei Grade vor dem kritischen Punkt der mittlere Ausdehnungskoeffizient mehr als 200 mal so groß wird als der der Gase. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient beträgt nach Cailletet und Mathias zwischen

153,0°		154,0°		155,0°		155,5°		156,0°
	0,07721		0,1345		0,2273		0,7371.	

Die Dichte des gesättigten Dampfes von Schwefeldioxyd läßt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nicht einfach aus den Gasgesetzen berechnen, weil Schwefeldioxyd zu starke Abweichungen vom Boyle-Mariotteschen Gesetz zeigt. Cailletet und Mathias[1095]) haben diese Dichte sehr genau bestimmt, während die Dichte des flüssigen Schwefeldioxyds bei steigender Temperatur erst nahezu linear, dann immer stärker abnimmt, steigt die des gesättigten Dampfes in analoger Weise, bis beide beim kritischen Punkt in der kritischen Dichte zusammenfallen.

Temperatur	Dichte des gesättigten Dampfes**)	Dichte des flüssigen SO_2	Temperatur	Dichte des gesättigten Dampfes**)	Dichte des flüssigen SO_2
+ 7,3°	0,00624	—	129,75°	0,1593	0,9560
13,05°	—	1,3994	144,0°	0,2496	—
16,5°	0,00858	—	149,0°	0,2972	—
24,7°	0,01019	—	151,75°	—	0,7317
34,9°	0,01553	1,3379	152,5°	0,3426	—
49,6°	0,02340	—	154,30°	—	0,6706
62,0°	—	1,2523	154,9°	0,4017	—
91,0°	0,06264	—	155,05°	—	0,6370
102,40°	—	1,1041	(156,)	(0,52)	
109,7°	0,09541	—	Krit. T.		—

An die Werte von Mathias für die Dichte des gesättigten Dampfes schließt sich nach unten gut an die Zahl von Bauer[1101]), der mittels einer aerostatischen Wage für etwa —11° im Mittel aus zwei Versuchsreihen 0,002868 findet.

*) Auch Schuck hat [1077b]) zwischen 22,3 und 145° die Ausdehnung von flüssigem Schwefeldioxyd studiert und dafür die Formel $v = 220{,}75 - 55{,}13 \log (155 - t)$ gegeben.

**) Nach Mathias[1100]) läßt sich diese Dichte zwischen +75° und +156° durch die folgende, aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände abgeleitete Formel sehr gut wiedergeben:

$$\delta = 1{,}0019 - 0{,}00334\,t - 0{,}07887 \sqrt{156^0 - t^0}.$$

Zeichnet man die entsprechenden Kurven für die Dichten von Flüssigkeit und gesättigtem Dampf, so ist die konjugierte Mittellinie (die Verbindungslinie der arithmetischen Mittel der orthobaren Dichten) eine Gerade, die nahezu rechtwinklig auf die Dichtekurve auftrifft (Regel der geraden Mittellinie von Cailletet und Mathias). So kann man auch die kritische Dichte, die sich experimentell wegen der großen Dichteänderung in diesem Gebiet schwer genau bestimmen läßt, berechnen. Cardoso[551], [1099b]) hat allerdings gleichfalls an dem klassichen Beispiel des Schwefeldioxyds neue Dichtebestimmungen vorgenommen, aus denen er schließt, daß die Mittellinie nur bis etwa 4^0 vor dem kritischen Punkt geradlinig verläuft, dann aber ganz leicht nach der Seite des gesättigten Dampfes zu gekrümmt ist, so daß die kritische Dichte nicht 0,52, sondern 0,513 wird, aber es ist noch nicht sichergestellt, ob diese geringe Abweichung von der genannten Regel nicht auf Versuchsfehler zurückzuführen ist.

Die Kompressibilität von flüssigem SO_2, die bereits Colladon und Sturm[1101a]) gemessen hatten, hat Cailletet[1102]) bis zu 600 Atm. gemessen und findet sie bei -14^0 zu 0,0003014. Lange[1073]) gibt dafür (allerdings in viel kleinerem Bereich bis etwa 60 Atm. gemessen) kleinere Werte an:

0,000134 bei $+15{,}4^0$,
0,000271 bei $68{,}8^0$
und 0,000467 bei $92{,}1^0$.

Die spezifische Wärme von flüssigem Schwefeldioxyd hat zwischen $-20{,}6^0$ und $+9{,}8^0$ Nadeschdin[1103]) gemessen: er findet für die mittlere spezifische Wärme in diesem Bereich $0{,}3178 \pm 0{,}002$. Wir verdanken ferner Mathias[1104]), [1096]) sehr ausführliche und eingehende experimentelle und theoretische Untersuchungen über den Wärmeinhalt von flüssigem Schwefeldioxyd und dessen gesättigtem Dampf. Er hat die spezifische Wärme für die Flüssigkeit unter ihrem Dampfdruck zwischen 20^0 und verschiedenen Temperaturen von $32{,}3^0$ bis zum kritischen Punkt und für den gesättigten Dampf zwischen Zimmertemperatur und $156{,}4^0$ gemessen und gibt schließlich[1096]) folgende Interpolationstabelle für die wahre spezifische Wärme:

t^0	Wahre spez. Wärme der Flüssigkeit von Schwefeldioxyd	Wahre spez. Wärme des gesättigten Dampfes*) von Schwefeldioxyd
-20^0	0,3128 cal	—
0^0	0,3171	$-0{,}410$ cal
$+10^0$	0,3195	$-0{,}390$
20^0	0,324	$-0{,}357$
40^0	0,338	$-0{,}300$
60^0	0,359	$-0{,}235$
80^0	0,387	$-0{,}165$
90^0	0,403	$-0{,}095$
100^0	0,422	$+0{,}027$
110^0	0,442	$+0{,}062$
120^0	0,470	$-0{,}078$
140^0	0,620	$-0{,}620$
150^0	0,872	$-1{,}253$
152^0	0,980	$-1{,}650$
154^0	1,355	—

*) Wegen des Vorzeichens s. w. u.

Die spezifische Wärme von flüssigem Schwefeldioxyd nimmt also, wie die Theorie voraussehen läßt, regelmäßig zu bis zur kritischen Temperatur, wo sie unendlich werden muß. Sehr interessant ist das Verhalten der spezifischen Wärme des gesättigten Dampfes von Schwefeldioxyd, d. h. also der Wärmemenge, die notwendig ist, um 1 g Dampf, der bei t^0 gesättigt ist, in Dampf überzuführen, der bei $(t+1)^0$ gesättigt ist und ein kleineres Volumen einnimmt. Bei Zimmertemperatur entspricht dieser Umwandlung eine Kompression, wobei eine Wärmemenge frei wird, die 1 g Dampf um mehr als 1^0 erwärmen könnte. Daher ist diese spezifische Wärme bei Zimmertemperatur negativ; sie nimmt mit steigender Temperatur dem absoluten Wert nach immer mehr ab, bis sie bei $97{,}5^0$ null wird („erster Inversionspunkt"), wird von da ab positiv, geht bei $106{,}0^0$ durch ein Maximum, um dann wieder abzunehmen, bei 114^0 wieder gleich Null zu werden (zweiter Inversionspunkt) und bleibt bei steigender Temperatur von da ab negativ, wird aber dem absoluten Wert nach immer größer und strebt gegen die kritische Temperatur dem Wert $-\infty$ zu [1096]).

Die Oberflächenspannung von flüssigem Schwefeldioxyd hat Grunmach [1105]) nach der Kapillarwellenmethode bestimmt. Er findet die spezifische Kohäsion bei -25^0 $a^2 = 44{,}3325$ und daraus die Oberflächenspannung

$$\gamma_{-25^0} = 33{,}285 \text{ Dyn/cm}$$

(die Messung von Clark [1106]) bei -15^0 hat er selbst später [1085]) als zu niedrig erachtet). Daraus ergibt sich das Mol.-Gew. nach der Regel von Ramsay und Eötvös zu 65,66, und es ist der Assoziationsfaktor

$$x = \frac{\text{Mol.-Gew. ber.}}{64{,}06} = 1{,}03^{*)}.$$

Flüssiges Schwefeldioxyd wäre danach nur in geringem Grade assoziiert (vgl. S. 356).

Das Lichtbrechungsvermögen von flüssigem Schwefeldioxyd ist nur ein wenig größer als das von reinem Wasser. Die folgenden Angaben**) beziehen sich alle auf Natriumlicht, aber auf verschiedene Temperaturen; sie sind auf 20^0 umgerechnet:

	Temperatur	Brechungsexponent von flüssigem Schwefeldioxyd: n_t	berechnet n_{20^0}
Bleekrode [1107])	15^0	1,351	1,345
Ketteler [1109a])	24^0	1,33875	1,342
Dechant [1110])	20^0	1,3407	1,3407
Bichat [1060])	$18{,}5^0$	1,344	1,342
Nasini [1110a])	20^0	1,410	1,410

Die Übereinstimmung ist also, soweit die Genauigkeit der Meßmethode reicht, mit Ausnahme des Werts von Nasini eine sehr gute, und es ist im Mittel $n_D^{20} = 1{,}342$. Die Molekularrefraktion von flüssigem Schwefel-

*) Aus der gleichen Messung berechnet Walden [564]) nach einer von ihm abgeleiteten empirischen Formel $x = 1{,}14$, bzw. $x = 1{,}04$, also ähnliche Werte wie den oben abgeleiteten.

**) De la Rive [1108]) macht nur ungefähre Angaben, ebenso Faraday [1109]).

dioxyd berechnet sich daraus nach der Lorenz-Lorentzschen Formel zu 9,79. Aus den Brechungsexponenten für gasförmiges Schwefeldioxyd wurde oben (S. 348) gefunden 9,93; die Übereinstimmung ist vorzüglich. Für die (n — 1)-Formel (Gladstone) berechnet sich hier 15,88, früher (S. 348) für gasförmiges Schwefeldioxyd 14,90: es ist also hier der n^2-Formel der Vorzug zu geben.

Über die Dispersion von flüssigem Schwefeldioxyd liegen außer der Angabe von Bleekrode, wonach für weißes Licht bei 13^0 $n = 1,357$ ist, nur noch die folgenden Zahlen vor, nämlich die von Ketteler, der bei 24^0 für die rote Lithiumlinie ($\lambda = 0,67069 \mu$) 1,33574, für die grüne Tl-Linie ($\lambda = 0,53505 \mu$) 1,34108 fand, und noch zwei Werte von Nasini[1110a]), der für $\lambda = 0,486 \mu$ $n_{20} = 1,415$ und für $\lambda = 0,656 \mu$ $n_{20} = 1,408$ fand, wobei aber zu berücksichtigen ist, daß sein Wert für die D-Linie stark von den übereinstimmenden Angaben der übrigen Autoren abweicht. Es sind somit auch die zuletzt gegebenen Werte wahrscheinlich nicht ganz einwandfrei.

Die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Schwefeldioxyd ist ziemlich groß. Bei gewöhnlicher Temperatur fanden:

Linde[1111]) (Methode von Nernst, Schwingungen $\nu < 10^5$)	bei 23^0	14,8
Coolidge[1112]) (Drudes Drahtwellenmethode, $\nu = 4 \cdot 10^8$)	bei $14,5^0$	13,75
Schlundt[848]) (Methode von Nernst $\nu = 0$)	bei 22^0	12,33
Eversheim[1077c]) (Methode von Nernst $\nu = 0$)	bei $14,5^0$	14,3

Lindes Bestimmung dürfte zu hoch ausgefallen sein, die anderen Messungen stimmen annähernd überein, so daß wir im Mittel $D_{15^0} = 13,5$ annehmen können. Mit dieser Zahl und der Dichte nach Cailletet und Mathias für diese Temperatur berechnen wir die Konstante der Gleichung von Clausius-Mossotti $K = \frac{D - 1}{D + 2} \frac{1}{d} = 0,58$, was mit dem oben (S. 349) für gasförmiges Schwefeldioxyd erhaltenen Wert 1,127 stimmen sollte: diese Gleichung läßt sich also hier nicht anwenden.

Das zeigen auch die eingehenden interessanten Untersuchungen von Eversheim[1077c]), der die Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen Temperaturen bis über die kritische Temperatur hinaus gemessen hat:

t	$14,5^0$	$32,0^0$	$51,0^0$	$72,5^0$	$90,5^0$	$113,0^0$	$129,0^0$	$139,5^0$	$149,0^0$	$150,5^0$
D	14,3	13,3	11,6	9,7	8,5	7,0	5,6	4,76	4,22	3,67

t	$153,5^0$	$156,8^0$
D	3,19	2,10,

von da ab (kritische Temperatur) Konstanz. Die Kurve zeigt, daß die Dielektrizitätskonstante (ähnlich wie etwa die Dichte) mit steigender Temperatur zunächst langsam abnimmt, nahe der kritischen Temperatur aber sehr rasch, um bei der kritischen Temperatur den konstanten Wert 2,10 zu erreichen. Die Clausius-Mossottische Formel gibt aber diese Temperaturabhängigkeit durchaus nicht wieder, denn ihre „Konstante" K, aus diesen Messungen berechnet, wird bei

t	30^0	50^0	70^0	90^0	110^0	130^0	150^0
D	0,59	0,60	0,62	0,62	0,63	0,637	0,677.

Andererseits zeigt der immerhin beträchtliche Temperaturkoeffizient bei gewöhnlicher Temperatur, daß die Dielektrizitätskonstante von flüssigem Schwefel-

dioxyd bei seinem Siedepunkt unter Atmosphärendruck einen beträchtlichen Wert erreicht, den wir schätzungsweise zu etwa 15,5 extrapolieren können.

Die magnetische Suszeptibilität von flüssigem Schwefeldioxyd bei -18^0 hat Pascal[1058]) gemessen; er gibt für die spezifische Massensuszeptibilität bei $16^0 - 2{,}97 \cdot 10^{-7}$ an, woraus sich die molare Suszeptibilität zu $-190 \cdot 10^{-7}$ berechnet.

Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene durch flüssiges Schwefeldioxyd bestimmte Bichat[1060]) bei 18^0 zu 0,356 (wenn die Drehung von Schwefelkohlenstoff bei dieser Temperatur gleich 1 gesetzt wird), und hieraus ergibt sich Becquerels Konstante $C = 0{,}24$ in sehr guter Übereinstimmung mit der aus den analogen Werten für gasförmiges Schwefeldioxyd gefundenen (siehe S. 349).

Bildungswärme. Ältere Zahlen für die Bildungswärme von SO_2-Gas (Verbrennungswärme von α-Schwefel) von Dulong (83200 cal), Hess (82300 cal) und Andrews (73800 cal) sind zu hoch ausgefallen, da diese Forscher die Bildung von SO_3 neben SO_2 bei der Verbrennung nicht oder nicht genügend berücksichtigt hatten. Spätere Untersuchungen ergaben:

	Bildung aus rhomb. S.	Bildung aus monokl. S.	
Favre u. Silbermann[1112a])	71 000 cal	73 300 cal	angeblich kein SO_3 gebildet
Berthelot	69 100 cal	—	B. von SO_3 rechnerisch berücksichtigt.
Thomsen	71 030 cal	71 720 cal	
Petersen	71 080 cal	—	

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Werten läßt zu wünschen übrig; die Entscheidung zwischen ihnen ist schwer; vorläufig wird man wohl: S (fest, rhombisch) $+ O_2 \rightarrow SO_2$ (gasf.) $+ 70000$ cal mit einer Unsicherheit von ± 1000 cal anzunehmen haben. Auffallend ist, daß der Wert von Thomsen, der durch Verbrennung bei konstantem Druck gewonnen ist, größer ist als der Berthelotsche, der mit Hilfe der Bombe, also bei konstantem Volumen, ermittelt wurde.

Schwefeldioxyd als Lösungsbestandteil.

Binäre Gasgemische.

Die Abweichungen der Gemische von SO_2 mit H_2, O_2, N_2 von dem Daltonschen Teildruckgesetz sind neuerdings von Trautz und Emert[1113a]) untersucht worden.

Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Die Gemische dieser beiden, ziemlich leicht kondensierbaren Gase folgen natürlich nicht den Gasgesetzen. Demgemäß ist auch der Druck, der einem bestimmten Volumen des Gemisches entspricht, nie gleich der Summe der Drucke, die jedes der beiden Gase für sich im gleichen Volumen ausüben würde. Die Kompressibilität solcher Gemische bei schwachem Drucke haben Leduc[1026]) und D. Berthelot und Sacerdote[1113]) gemessen. So beträgt für ein Gemisch von 49,5 Proz. SO_2 nach Berthelot der Koeffizient der mittleren Abweichung vom Mariotteschen Gesetz zwischen 1 und 2 Atmosphären A_1^2 bei 16^0 0,000143 bezogen auf cm Hg, während sich nach der Mischungsregel aus den A_1^2-Werten der beiden Komponenten 0,000168 berechnen würde; das Gas-

gemisch ist also viel weniger kompressibel als der Mischungsregel entsprechen würde. Demgemäß wird, wenn man gleiche Volumina der beiden Gase (unter gleichem Druck) bei konstanter Temperatur mischt, eine kleine Druckvermehrung Δp eintreten, die sich mit Hilfe des obigen Wertes von A_1^2 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund berechnen läßt*). Gemische der beiden verflüssigten Gase Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd wurden von Pictet[1087]) als Pictetsche Flüssigkeit für Kältemaschinen vorgeschlagen, indem er annahm, daß die Dampfdrucke dieser Gemische geringer seien als die von reinem Schwefeldioxyd, was er auf die Existenz von Verbindungen zwischen beiden Stoffen zurückführen wollte. Aber wiederholte Dampfdruckmessungen dieser Gemische durch Rilliet**) und namentlich durch Blümcke[1088]) haben gezeigt, daß die von Pictet bestimmten Werte für die Gesamtdrucke der Gemische unrichtig waren; die pt-Kurven verlaufen durchaus zwischen denen der reinen Stoffe.

So beträgt nach Blümcke der Druck in Atmosphären für

Proz. CO_2 im Gemisch	bei -10^0	0^0	$+10^0$	20^0	30^0	35^0
0,6	—	1,83	2,66	3,69	5,00	5,78
1,7	1,68	2,29	3,11	4,20	5,63	6,44
4,8	—	3,82	4,86	6,36	7,24	9,25
10,4	5,02	6,42	8,51	11,08	13,77	15,46
29,6	11,60	14,38	18,35	22,96	28,93	30,71

Zeichnet man (siehe [1115])) die Kurven des Molenbruchs an CO_2 gegen den Druck, so liegen die Isothermen für 0^0, 10^0 und 20^0 auf den „idealen Geraden", welche die Dampfdrucke der reinen Komponenten verbinden, nur die Isotherme für -10^0 liegt etwas oberhalb der idealen Geraden, was aber auf Versuchsfehlern beruhen dürfte.

Die „Pictetsche Flüssigkeit" ist ein sehr wenig definiertes Gemisch von flüssigem SO_2 mit etwa 3 bis 5 Proz. CO_2. Die angeblichen Vorteile vor SO_2 bei der Verwendung in der Kältetechnik beschränken sich vielleicht darauf, daß die höhere Dampfspannung des Gemisches den schädlichen Eintritt von Luft in die Kältemaschinen vermindert. Grunmach[1105]) hat die Oberflächenspannung einiger solcher Gemische bestimmt.

Sehr eingehende Untersuchungen über das System $SO_2 - CO_2$ und namentlich über die darin auftretenden kritischen Erscheinungen hat Caubet[1116]) vorgenommen.

Bei diesen Gemischen wird die Erscheinung der retrograden Kondensation beobachtet, d. h. bei isothermer Kompression des gesättigten Dampfes tritt erst teilweise Verflüssigung ein, bei weiterer Kompression nimmt die Flüssigkeitsmenge bis zu einem Maximum zu, um dann abzunehmen und bei weiterer Kompression wieder vollständig in gesättigten Dampf überzugehen. Je höher die Temperatur dieser isothermen Kompression, desto tiefer liegt das Maximum, durch das die Flüssigkeitsmenge dabei geht. So betrug zum Beispiel für ein Gemisch von 47,1 Proz. SO_2 das maximale Volumen der Flüssigkeit bei 88^0 20 Proz., bei $89,5^0$ 11,7 Proz., bei 91^0 7,5 Proz. des ge-

---

*) Den gleichen Effekt hat für dasselbe System und auch für die Mischung von Schwefeldioxyd und Wasserstoff Braun[1114]) gemessen, ohne daß seine Messungen von Δp bisher durchgerechnet worden wären.

**) Zitiert nach Blümcke[1088]).

samten Volums. Oberhalb 92,8° trat überhaupt keine Flüssigkeit mehr auf. Die kritischen Temperaturen der Gemische liegen zwischen denen der Komponenten. Nur sind sie keine ausgezeichneten Punkte der Volumen-Temperatur-Kurve für Flüssigkeit und gesättigten Dampf*). Diese verwickelten Verhältnisse sind von Caubet (nach der Systematik von Duhem) durch eine Reihe von Figuren auf Grund seiner Messungen anschaulich erläutert worden.

Die binären Gemische Schwefeldioxyd-Methylchlorid hat Caubet gleichfalls unter besonderer Berücksichtigung der kritischen Erscheinungen untersucht. Er findet hier besonders auffallende und komplizierte Fälle, eine negative kritische Kurve**), Flüssigkeitskurven (px) mit 2 Maxima und einem Minimum, was aber nach der Kritik Kuenens und auch nach Roozeboom***) auf Versuchsfehler zurückzuführen sein dürfte.

Das System Schwefeldioxyd-Methyläther haben in bezug auf seine Kompressibilität Briner und Cardoso[1038]) eingehend studiert und daraus auf die Existenz einer Verbindung $(CH_3)_2O \cdot SO_2$ geschlossen. Die Bildungswärme dieser Verbindung im gasförmigen Zustand ist aus dem Dampfdrucke berechnet $q = + 11600$ cal. Das hat Baume[1083]) durch Aufnahme der Schmelzkurven bestätigt.

Das System Schwefeldioxyd-Ammoniak hat im Hinblick auf die Bildung von Thioharnstoff $SO_2(NH_3)_2$ Briner[1081]) untersucht (vgl. auch [958])). Über weitere binäre Systeme mit SO_2 vgl. den folgenden Abschnitt.

Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel.

Ältere Beobachter wie Sestini[1118]) haben schon gefunden, daß flüssiges Schwefeldioxyd eine Reihe von anorganischen und organischen Stoffen auflöst, aber erst die vortrefflichen Arbeiten von Walden und seinen Schülern haben gezeigt, daß es ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für sehr viele Stoffe ist. Von anorganischen Stoffen lösen sich darin die Elemente J, S, P, Cl und Br nur wenig, von Säuren Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure ein wenig, dagegen Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd nahezu unbegrenzt[564]); Arsensäure, Phosphorsäure und P_2O_5 scheinen [Walden[1119])] darin unlöslich zu sein. Von Verbindungen der Metalloide untereinander lösen sich in Schwefeldioxyd JCl, JCl_3, BrCl, JBr, die Chloride von Phosphor und Schwefel, Sulfurylchlorid und Thionylchlorid weniger, die Bromide von S, P und As (die Jodide von As und Sb sind unlöslich). Wasser ist wenig löslich. Vorzüglich lösen sich die meisten Metallsalze, besonders die Jodide (rotgelbe Lösungen [Walden[1119])]), Bromide und Rhodanide (grünlich) der Alkalimetalle, weniger die Chloride, und schwer löslich sind die Sulfate von Cu, Cd, Th [1121]). Ferner sind die meisten organischen Verbindungen in SO_2 gut löslich (Ausnahmen sind z. B. Ligroin und Jodoform) [1119]), [1122]). Die Lösungen einiger Kohlenwasserstoffe, wie z. B. die von Naphthalin, sind gelblich gefärbt, ebenso tritt bei Lösung von vielen organischen Basen, besonders der vorzüglich löslichen Salze der Ammoniumbasen Farbenveränderung ein. Die Löslichkeit nimmt im allgemeinen beim Erwärmen nur wenig zu[1121])†).

*) Vgl. hierzu Centnerszwer und Zoppi[1117]).

**) Die kritischen Drucke der Gemische sind niedriger als die der Komponenten.

***) „Heterogene Gleichgewichte", II. Heft. Braunschweig 1904, S. 48.

†) Die Löslichkeit von Kaliumbromid in flüssigem Schwefeldioxyd hat nach Franklin[1120]) einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Das elektrische Leitvermögen von reinem flüssigen Schwefeldioxyd ist gering [1108],[1123],[1124]. Die spezifische Leitfähigkeit $\varkappa$ von reinstem Schwefeldioxyd beträgt nach Walden und Centnerszwer [1125],[1078] bei 0^0 $0{,}9 \cdot 10^{-7}$, nach Dutoit und Gyr [1126] bei -15^0 $0{,}85 \cdot 10^{-7}$, nach Franklin [1120] nur $0{,}4 \cdot 10^{-7}$ reziproke Ohm. In Übereinstimmung hiermit fanden Bruner und Galecki [1126a] die Leitfähigkeit kleiner als $0{,}5 \cdot 10^{-7}$. Diese Zahlen sind also von derselben Größenordnung wie die Leitfähigkeiten von reinstem Wasser ($0{,}4 \cdot 10^{-7}$) oder von flüssigem Ammoniak ($1{,}33 \cdot 10^{-7}$). Carvallo [1126b] gelang es, die Eigenleitfähigkeit bis auf $1{,}8 . 10^{-11}$ zu erniedrigen, indem er flüssiges Schwefeldioxyd durch Elektrolyse mit Spannungen von 2350—4000 Volt/cm reinigte. Ein weiteres Steigern der Spannung hat keinen Zweck, da bei 5000 Volt die Zersetzung beginnt. Der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit ist bei -15^0 zunächst wahrscheinlich positiv, die Leitfähigkeit geht möglicherweise in der Nähe von 0^0 durch ein Maximum, nimmt dann nach Eversheim [1027],[1177c] (vgl. Bartoli [1124]) erst langsam, dann bei etwa 150^0 aber rasch gegen die kritische Temperatur zu ab. Der Temperaturkoeffizient wäre also in der Nähe des kritischen Punktes negativ und dem absoluten Wert nach sehr groß, doch ist zu bedenken, daß das von Eversheim verwendete Schwefeldioxyd bei 0^0 Leitfähigkeiten in der Größenordnung 10^{-5} aufwies, so daß seine Beobachtungen eigentlich für verdünnte Lösungen in SO_2 gelten. Jedenfalls ist $d\varkappa/dt$ sehr klein. Schon sehr geringe Verunreinigungen an Wasser [1126c] oder SO_3 erhöhen die Werte der spezifischen Leitfähigkeit stark, und man muß, um vollkommen konstante Zahlen für die Leitfähigkeit von Schwefeldioxyd und dessen Lösungen zu erhalten, bei strengem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit oder noch besser in trockener Stickstoffatmosphäre arbeiten [1126]. Wie die Leitfähigkeit von reinem Schwefeldioxyd zu erklären ist, welche Ionen darin anzunehmen sind, ist noch nicht sicher entschieden. Walden nimmt für die elektrolytische Dissoziation von SO_2 das Schema an: $SO_2 \rightleftarrows SO^{\cdot\cdot} + O'' \rightleftarrows S^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + O'' + O''$. Daß Schwefelkationen in SO_2-Lösungen vorhanden sind, hat Steele [1135] wahrscheinlich gemacht (siehe S. 370), ein vierwertiges Schwefelkation ist aber vorläufig hypothetisch. Entsprechend der ziemlich großen Dielektrizitätskonstante ist auch das Dissoziationsvermögen von flüssigem Schwefeldioxyd ein hohes. Die meisten Lösungen in SO_2 leiten den elektrischen Strom sehr gut. Gar nicht oder nur sehr wenig leiten die Lösungen von Jod, Schwefel, Phosphor, von PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, SO_2Cl_2, von Säuren wie H_2SO_4 [1128], organischen Säuren, Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Carboniumbasen. Gut leitende Lösungen sind dagegen die von Chlor, Brom, die der Verbindungen von Halogenen untereinander, S_2Br_2, $SbCl_5$, die Halogenwasserstoffe HCl und HBr (vgl. jedoch [1129]) der organischen Säurechloride und Bromide, besonders aber die Lösungen der Jodide und Rhodanide der Alkalimetalle und der binären Salze der organischen Ammoniumbasen und Alkaloide. Die molekularen Leitfähigkeiten sind oft höher als in wässerigen Lösungen. Von einer Verdünnung von etwa 8 l/Mol an nehmen sie mit wachsender Verdünnung zu. Diese Zunahme ist in den meisten Fällen viel stärker als in wässerigen Lösungen, und im allgemeinen um so größer, je größer die molekulare Leitfähigkeit des betreffenden Salzes in SO_2 ist. Demgemäß wird auch der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit erst für sehr starke Verdünnungen erreicht. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über das molekulare Leitvermögen einer Anzahl von Elektrolyten nach Walden und Centnerszwer [1125],[1078].

l/Mol	Molekulare Leitfähigkeiten in flüssigem SO_2 bei 0^0								
	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
KJ	35,6	37,0	41,3	48,3	57,7	70,4	86,7	105,5	126,0
KBr	—	30,8	30,8	34,4	—	—	—	—	—
KCNS	—	17,5	18,8	22,0	—	—	—	—	—
NaJ	—	29,9	31,6	35,7	—	—	—	—	—
NH_4J	—	35,8	38,7	44,3	—	—	—	—	—
NH_4CNS	9,2	8,5	8,8	10,0	—	—	—	—	—
RbJ	—	—	45,4	53,0	63,0	—	—	—	—
$N(CH_3)H_3Cl$	7,4	8,1	9,5	12,1	15,9	21,2	28,5	38,1	52,1
$N(CH_3)_2H_2Cl$	9,0	9,7	11,1	13,3	16,4	21,5	27,7	37,0	48,5
$N(CH_3)_3HCl$	10,2	10,6	11,8	14,4	18,3	24,3	31,8	42,1	52,7
$N(CH_3)_4Cl$	78,6	81,2	84,3	92,0	103,5	120,0	135,7	151,2	167,1
$N(CH_3)_4Br$	79,9	80,4	83,4	94,5	105,9	115,1	133,9	148,6	163,1
$N(CH_3)_4J$	83,1	85,7	90,6	97,9	111,5	125,5	147,4	157,3	—
$N(C_2H_5)H_3Cl$	3,3	4,0	4,9	6,1	7,8	10,3	10,5	11,4	12,2
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	10,9	11,2	12,4	15,0	18,9	24,7	31,4	43,4	56,9
$N(C_2H_5)_3HCl$	16,0	16,6	18,5	22,1	27,8	36,3	46,4	58,5	71,5
$N(C_2H_5)_4J$	90,2	93,0	98,0	105,8	116,5	127,9	141,5	154,7	—
$N(C_7H_7)H_3Cl$	5,6	6,3	7,9	10,2	13,3	17,5	23,5	31,7	40,4
$S(CH_3)_3J$	73,6	74,8	78,3	86,0	100,6	115,2	132,2	146,1	—

Ähnlich wie diese Salze verhalten sich Jodchlorid und -bromid, tertiäre Basen wie Triphenylmethyl (vgl. Gomberg[1130]), Dimethylpyron, Chinolin und Kohlenwasserstoffhalogene, wie Triphenylmethylbromid und andere.

Erst bei viel höheren Verdünnungen wird die molekulare Leitfähigkeit praktisch konstant: So ist z. B. bei -15^0 nach Dutoit und Gyr[1126])

	250	1000	4000	8000	32 000	64 000	∞ l/Mol
für (CH_3) NJ $\Lambda =$	128	160,3	177,6	184,9	194,7	196,8	199
für RbBr $\Lambda =$	66,7	101,3	144,0	164,5	193,1	201,3	211

Während also in wässerigen Lösungen der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit schon bei Verdünnungen von 1000 l/Mol annähernd erreicht ist, tritt dies bei Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd erst bei viel höheren Graden der Verdünnung ein.

Für diese sehr stark verdünnten Lösungen stimmt auch das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz in erster Annäherung, und zwar etwa von $v = 8000$ ab. Keine der von van 't Hoff, Rudolphi u. a. vorgeschlagenen Formeln erlaubt es hingegen, den aus der Leitfähigkeit ermittelten Dissoziationsgrad für alle Verdünnungen zu berechnen[1125], [1126]). Besonders verwickelt ist der Gang der molekularen Leitfähigkeit in konzentrierten Lösungen. Hier tritt bei Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd die Erscheinung, die schon früher für Lösungen in Methylamin Franklin und Gibbs[1080]) beobachtet hatten (und die vielleicht allgemein für Lösungsmittel von nicht allzugroßem Ionisationsvermögen gilt) sehr deutlich zutage, nämlich die Existenz eines zweiten sekundären Maximums der Leitfähigkeit bei geringer Verdünnung. Wie Franklin[1120]) für eine Reihe von Elektrolyten in flüssigem SO_2 gezeigt hat, nimmt, wenn man von nahezu gesättigten Lösungen ausgeht, die molekulare Leitfähigkeit zunächst langsam zu, bis bei Verdünnungen von $v = 1$ bis 2 l/Mol ein flaches Maximum erreicht wird, nimmt dann wieder ab und erst von einem Minimum, das bei verschiedenen Elektrolyten etwa zwischen $v = 8$ bis 12 liegt, wächst die Leitfähigkeit wieder in normaler Weise mit wachsender Verdünnung. Der folgende Auszug aus Franklins Messungen

für Kaliumbromid soll diese Erscheinung und den Einfluß der Temperatur darauf zeigen.

Molekulare Leitfähigkeiten von Lösungen von KBr in SO_2 nach Franklin[1120])

l/Mol	Λ bei				
	$-33{,}5^0$	-20^0	-10^0	0^0	$+10^0$
0,375	20,0	27,0	31,0	—	—
0,75	31,0	36,0	40,4	42,0	—
1,5	32,4	35,4	37,0	38,0	37,3
3	31,8	33,0	33,0	33,6	32,4
8	31,3	31,3	30,3	29,6	27,6
24	34,7	34,0	32,3	30,7	28,1
128	52,4	51,3	48,8	46,0	42,6
512	79,0	79,3	77,2	73,7	68,3
1000	94,7	97,7	96,0	92,5	86,7
3000	124,5	129,3	132,3	131,5	127,0
4800	137,0	144,0	148,3	149,5	147,8

Da man wohl nicht annehmen kann, daß bei diesen Untersuchungen Franklins die von Steele in konzentrierten Jodkaliumlösungen beobachteten Schwefelabscheidungen (s. w. u.) die Resultate wesentlich veränderten, so bleibt es noch eine offene Frage, wie diese Erscheinung zu erklären ist. Die Änderung der Viskosität der Lösungen (Fitzgerald hat ein sehr starkes Ansteigen der Fluidität mit der Verdünnung für konzentrierte Lösungen in SO_2 beobachtet) genügt allein nicht für die Deutung der verwickelten Kurven, und andererseits wird man, bevor weitere Versuche vorliegen, sich den Erklärungsversuchen Franklins nicht anschließen können, der neben dem wachsenden Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels und der wachsenden Fluidität noch eine nur in den konzentrierten Lösungen beträchtliche „Selbstionisation" des gelösten Stoffes, als maßgebend für den Verlauf der molekularen Leitfähigkeit annimmt. Auch die vielfach in konzentrierten Lösungen nachgewiesene Polymerisation oder Assoziation der Elektrolyte (s. w. u.) dürfte keine hinreichende Deutung dieses Verlaufs geben.

Zeitliche Änderungen des Leitvermögens wohl infolge von Solvolyse, Umlagerungen und Komplexbildung hat Walden[1128]) beobachtet, und zwar eine Abnahme bei JCl, JCl_3 und S_2Br_2, eine Zunahme dagegen bei $(C_6H_5)_3COH$, $(CH_3)_3CJ$ und bei $C_{10}H_{16}\cdot 2\,HJ$.

Im allgemeinen leiten die Jodide besser als die Bromide und diese besser als die Chloride. Das gilt auch für HCl und HBr, während bei den Kationen die Leitfähigkeit in folgender Reihe abnimmt: Rb, NH_4, K, Na, $N(CH_3)_4$. Von den organischen Salzen leiten die tertiären Salze besser als die sekundären und primären. Das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen gilt hier auch annähernd wie in wässerigen Lösungen: Es sind z. B. die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeiten bei -15^0 für

	$N(CH_3)_4$	NH_4	K	Rb
J	199	208	207	215
Br	194	208	203	211

Auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur ist eine ähnliche wie bei den Lösungen in Wasser.

Was die Änderung des Temperaturkoeffizienten der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung betrifft, so hat man früher angenommen, daß er wie in wässerigen Lösungen einfach mit der Verdünnung wächst. Franklin[1120]), der auch sehr konzentrierte Lösungen verschiedener Elektrolyte untersucht

hat, fand abweichend davon, daß der Temperaturkoeffizient, wenn man von nahezu gesättigten Lösungen ausgeht, mit steigender Verdünnung zuerst abnimmt, dann erst von einem Minimum ab, das z. B. für KJ-Lösungen bei etwa v = 32, für KBr-Lösungen bei etwa v = 128 liegt (s. die obige Tabelle) (und das sich natürlich auch mit der Temperatur verschiebt), mit der Verdünnung zunimmt; für diesen Gang des Temperaturkoffizienten mit der Verdünnung gibt er einen Erklärungsversuch.

Verwickelter noch ist die Änderung des Temperaturkoeffizienten mit der Temperatur. Fig. 11 zeigt die Abhängigkeit des molekularen Leitvermögens in flüssigem Schwefeldioxyd für einen typischen guten Elektrolyten, Trimethylsulfinjodid, von der Temperatur, und zwar für eine mittlere Konzentration. Wenn man etwa von der Leitfähigkeit bei —25⁰ ausgeht, so ist der Tempe-

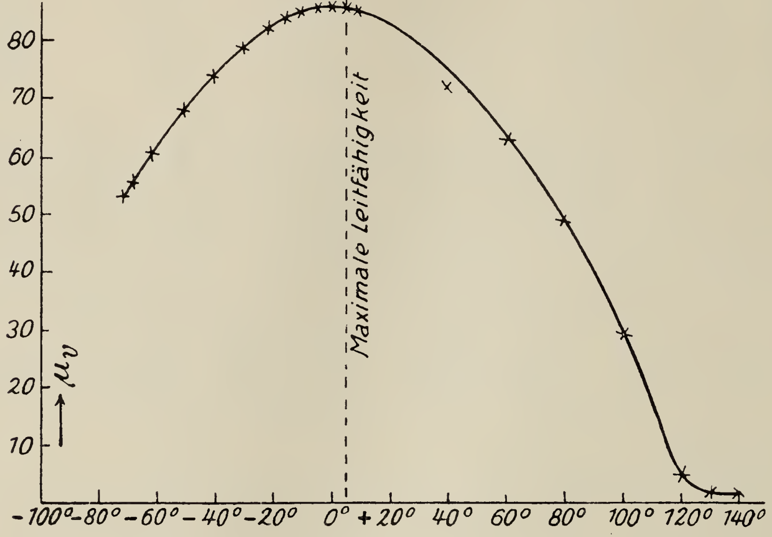


Fig. 11. Änderung von μ_v bei einer Lösung von $S(CH_3)_3$ HI in So_2.

raturkoeffizient zunächst positiv, die Leitfähigkeit wächst bis zu einem Maximum, das in den meisten Fällen nicht weit von 0⁰ liegt. Dieses Maximum, das sich bei wässerigen Lösungen nur in den seltensten Fällen realisieren läßt (und dann erst bei höheren Temperaturen eintritt), liegt bei Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd z. B. für Trimethylsulfinjodid bei + 5⁰, für Tetraäthylammoniumjodid bei + 7⁰, für Tetramethylammoniumchlorid zwischen 0⁰ und + 7⁰, für Kaliumjodid bei — 20⁰ ([1125]))*, für Rubidiumbromid bei etwa — 10⁰ ([1077c])), für Ammoniumrhodanid bei — 43⁰, für Monobenzylammoniumchlorid bei — 70⁰ (?). Das Maximum scheint also umso höher zu liegen, je größer das Leitvermögen des betreffenden Salzes ist. Jenseits des Maximums, also bei gewöhnlicher Temperatur, ist der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens der binären Elektrolyte durchweg negativ, das Leitvermögen nimmt bis gegen die kritische Temperatur ab. Walden[1125]),[1131])

*) Franklin[1120]) hat im Gegensatz zu den früheren Autoren gefunden, daß für diesen Elektrolyten das Temperaturmaximum der Leitfähigkeit nur für Lösungen von $512 > v > 12$ in der Nähe von — 20⁰ eintritt, für verdünnte Lösungen aber erst oberhalb 0⁰.

nimmt an, daß die Kurven bis etwa 20° vor der kritischen Temperatur eine einfache parabolische Form haben, und zwar konkav zur Temperaturachse (vgl. jedoch seine Werte für HCl und Chinolin [1125]) S. 198). Einige Grade unterhalb der kritischen Temperatur soll sich (so nimmt er nach Analogie mit Bousfield [1133]) an) ein Inflexionspunkt in der Kurve finden, die sich von da an asymptotisch dem Werte 0 für die kritische Temperatur nähert. Nach den Versuchen von Hagenbach [1132]), [1121]) und von Eversheim [1077c]) ist jedoch der Verlauf der Kurve in der Nähe des kritischen Punktes etwas anders als Walden annimmt. Die Leitfähigkeit guter Elektrolyte wie KCl, KBr, RbBr (in etwa 0,5 bis 1 proz. Lösungen*) nimmt danach zuerst nahezu linear ab ($d\mu/dt$ etwa —0,02), und erst in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes biegt die Kurve scharf um ($d\mu/dt$ etwa —0,5). Etwa 1—2° vor dem kritischen Punkt oder bei demselben liegt ein Knick in der Kurve vor, die sich also nicht asymptotisch dem Werte Null bei der kritischen Temperatur nähert. Nach Hagenbach und nach Eversheim soll übrigens auch noch oberhalb der kritischen Temperatur der Lösungen elektrolytische Leitfähigkeit nachweisbar sein. Franklin und Kraus**) haben ähnliches für Lösungen in flüssigem Ammoniak gefunden, und es ist noch nicht eindeutig entschieden, ob es sich bei diesen schwierigen Versuchen um Gleichgewichtsstörungen oder um andersartige elektrische Leitung in den Dämpfen handelt, oder ob die Beobachtungen zutreffen. Jedenfalls ist die obige Figur Waldens als typische Kurve für den Gang der Leitfähigkeit von Lösungen in flüssigem Schwefeldioxyd mit der Temperatur nicht ganz zutreffend, die Abnahme ist in der Nähe der kritischen Temperatur nicht asymptotisch zur Temperaturachse, sondern ganz scharf, ähnlich wie etwa die Dichte von flüssigem Schwefeldioxyd bei der kritischen Temperatur sehr stark abnimmt. (Über die kritischen Temperaturen der Lösungen in Schwefeldioxyd siehe S. 371). Die eingehende Deutung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Lösungen, etwa durch den Gang von Dichte, innerer Reibung, Dielektrizitätskonstante oder Dissoziationswärme steht noch aus.

Während man aus der Leitfähigkeit der binären Elektrolyte in flüssigem Schwefeldioxyd auf starke Dissoziation schließen würde, führt die Bestimmung der Molekulargewichte der gelösten Stoffe mit Hilfe der osmotischen Verfahren zu ganz anderen Folgerungen. Walden und Centnerszwer [1125]), [1078]) sowie Beckmann und Junker [1134]) haben ebullioskopisch, Beckmann [1098]) auch kryoskopisch verschiedene Substanzen in SO_2-Lösung untersucht. Die molekulare Siedepunktserhöhung in SO_2 setzt Walden = 14,8 bis 15, Beckmann = 14,5. Aus den neueren Werten für die Verdampfungwärme (S. 355f.) würde sich 14,3 berechnen. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist aus Versuchen mit einem Nichtelektrolyten (Toluol) zu 30,1° errechnet. Nichtelektrolyte wie Kohlenwasserstoffe, Acetanilid, sowie einige Ester geben in SO_2 normale Molekulargewichte. Anders verhalten sich die binären Elektrolyte. In äußerst verdünnten Lösungen nähert sich ihr Molekulargewicht dem normalen; aber in den der Messung zugänglichen konzentrierten Lösungen ($v < 16$) sind die aus dem osmotischen Druck berechneten Molekulargewichte fast durchweg viel höher als die normalen Werte. Scheinbare Ausnahmen sind nur die Halogensalze der quaternären

*) Über die Lösungen von KJ siehe S. 371f..
**) Siehe Band III/3 S. 64 dieses Handbuches.

Ammoniumbasen und Trimethylsulfiniumjodid, Elektrolyte von sehr gutem Leitvermögen. Offenbar tritt zunächst Polymerisation ein, und die gebildete komplexe Verbindung zerfällt dann mit zunehmender Verdünnung immer mehr in komplexe Ionen oder in die Komponenten. Außerdem muß man im Falle „abnormer Elektrolyte", wie es die Elemente (z. B. Brom) oder die Verbindungen der Halogene untereinander oder die tertiären Basen sind, eine Verbindung des gelösten Stoffes mit dem Lösungsmittel als Elektrolyt betrachten, wenn man nicht annehmen will, daß sich bei der elektrolytischen Dissoziation dieser Stoffe ganz absonderliche Ionen bilden. Für Assoziation oder Polymerisation spricht der Umstand, daß sich die Salze in SO_2 unter beträchtlicher Wärmeentwicklung (Walden) und viele Elektrolyte auch unter Farbenveränderung lösen. Nach den berechneten Molekulargewichten müßten in einzelnen Fällen bis zu 4 Molekeln des gelösten Stoffes zu Komplexen zusammentreten.

Die Messung von Ionengeschwindigkeiten und Überführungszahlen von flüssigem SO_2, die gleichfalls zur Erklärung des Mechanismus der Stromleitung beitragen würde, hat Steele[1135]) an KJ-Lösungen vergeblich versucht. Es zeigen sich gerade in diesen Lösungen Nebenerscheinungen bei der Elektrolyse, die die Messung sehr erschweren. Die annähernd gesättigte Lösung gibt mit Pt-Elektroden und großer Stromdichte elektrolysiert nach kurzer Zeit starken Stromabfall, der sich durch einen isolierenden Überzug von S an der Kathode erklärt. Dies spricht jedenfalls für das Vorhandensein von Schwefel-Kationen in den Lösungen in Schwefeldioxyd. Angreifbare Kathoden (Cu, Ag, Fe) geben diesen Stromabfall nicht, da die entstehenden Sulfidschichten gut leiten. Bei geringeren Stromdichten treten an der Kathode Niederschläge von Kaliumsulfit auf, das wahrscheinlich nach

$$4\,K^{\cdot} + 2\,O'' + 2\,SO_2 \rightarrow 2\,K_2SO_3$$

entsteht. Nach den Versuchen von Centnerszwer und Drucker[1120a]) bilden sich an der Kathode unbeständige Produkte, da sich primär Alkalimetall ausscheidet, das sich mit dem Lösungsmittel zu Hyposulfit vereinigt. Versuche mit Jodnatrium ergaben Niederschläge aus Na_2O und wenig Hyposulfit, die an der Luft explodieren. NaBr und LiJ verhalten sich ähnlich. Bei der Elektrolyse von reinem trockenen Schwefeldioxyd bildet sich an der Anode wenig Schwefeltrioxyd, kathodisch etwas Schwefel, wodurch Waldens Vermutung der Bildung positiver S-Ionen bei der elektrolytischen Dissoziation von flüssigem Schwefeldioxyd bestätigt wird (s. S. 365). Die Frage nach dem allgemeinen Mechanismus der elektrolytischen Leitfähigkeit in flüssigem Schwefeldioxyd bleibt also noch aufzuklären.

Durch Untersuchung der Farbe und der Lichtabsorption von Lösungen von Jod und Jodiden in SO_2 hat Hagenbach[1121]) versucht, Aufschlüsse über die Struktur speziell dieser Lösungen zu erlangen. Näheres darüber siehe bei Jod (dieses Handbuch Bd. IV, 2, S. 370).

Für das optische Drehungsvermögen einiger organischer Verbindungen in Lösung in flüssigem SO_2 hat Sherry[1122]) ein ähnliches Verhalten wie in Alkohol gefunden.

Entsprechend der beträchtlichen Ionisation vieler Stoffe in flüssigem SO_2 lassen sich auch zahreiche Ionenreaktionen in diesem Lösungsmittel beobachten (vgl. Walden[1119])).

Centnerszwer und seine Schüler[1136]),[1079]) haben die kritischen Temperaturen von Lösungen (ϑ') in SO_2 bestimmt (vgl. auch [1121])). Diese liegen höher als die kritische Temperatur des reinen Lösungsmittels (ϑ), und zwar ist $\vartheta' - \vartheta = Kn$, worin n die Konzentration der Lösung (Mol/100 g) bedeutet und K die molekulare Erhöhung der kritischen Temperatur für SO_2 724⁰ ist. Die Lösungen der meisten organischen Stoffe folgen annähernd dieser Regel, nur Harnstoff und Kampfer geben viel zu niedrige, Benzil und Anthrachinon etwas zu hohe Werte für $\vartheta' - \vartheta$. Besonders genau haben Centnerszwer und Teletow[1136]) das kritische Verhalten der Lösungen von Anthracen, Anthrachinon und Hydrochinon untersucht, die bei gewöhnlicher Temperatur in SO_2 schwer löslich sind, und deren Löslichkeit auch oberhalb der kritischen Temperatur festgestellt. So beträgt z. B. die Löslichkeit von Anthracen in SO_2 bei 162^0 in der Flüssigkeit 13,2 Proz., bei 176^0 im gesättigten Dampf 2,2 Proz., bei 188^0 3,4 Proz.

Komplexe Verbindungen von SO_2 mit Salzen.

Leitet man bei Zimmertemperatur trockenes SO_2 über die festen Jodide der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle oder AgJ, KCNS, so wird das Gas rasch absorbiert, wobei sich das Salz rotbraun oder orangerot färbt (Péchard[1137])). Besonders eingehend ist das System Schwefeldioxyd-Kaliumjodid untersucht worden. Während Péchard dabei die Bildung einer Verbindung von reproduzierbarem Dissoziationsdruck und von der Zusammensetzung $KJ \cdot SO_2$ festgestellt haben will, konnten Walden und Centnerszwer[1078]) in sorgfältiger Untersuchung dieses Systems Anhaltspunkte für eine Verbindung dieser Zusammensetzung nicht finden. Wohl aber konnten sie die Verbindung $KJ \cdot 4SO_2$ in Form gelber Kristalle durch Verdunsten von Lösungen von KJ in SO_2 unterhalb 0^0 erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Salzes ist $-0{,}26^0$, der Dissoziationsdruck beträgt bei 0^0 499 mm, seine Löslichkeit in Schwefeldioxyd bei $-8{,}1^0$ beträgt nach der Gefrierpunktserniedrigung berechnet 15,65 Mol. Proz. KJ. Diese Verbindung ist auch durch Dampfdruck-Messungen sichergestellt. Eine zweite Verbindung $KJ \cdot 14SO_2$ konnte aus der Schmelzpunktskurve wahrscheinlich gemacht, aber nicht ganz rein dargestellt werden. Sie bildet rote Kristalle, die bei $-23{,}4^0$ schmelzen. Fig. 12 zeigt das Schmelz- und Löslichkeitsdiagramm des Systems KJ — SO_2 nach Walden und Centnerszwer.

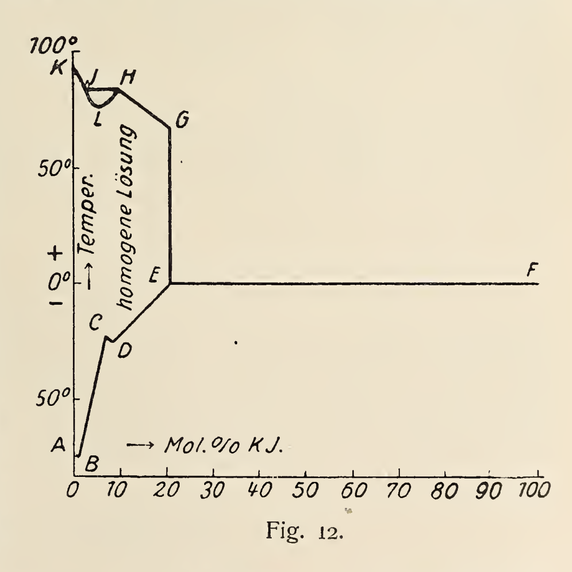


Fig. 12.

Die ausgezeichneten Punkte des Systems sind:

Punkt	Bedeutung	Temperatur	Mol. Proz. KJ
A	Schmelzpunkt von SO_2	$-72,5^0$	0
B	Eutekt. Punkt	$-73,0^0$	0,336
C	Schmelzpunkt von $KJ \cdot 14SO_2$	$-23,4^0$	7
D	Eutekt. Punkt	$-28,4^0$	8,476
E	Schmelzpunkt von $KJ \cdot 4SO_2$	$+0,26^0$	20
H	(KJ und 2 fl. Phasen)	$+87,5^0$	14,8
L	krit. Lösungstemp.	$+77,3^0$	5
J	(KJ und 2 fl. Phasen)	$+87,5^0$	0,58

Der Schmelzpunkt von reinem Schwefeldioxyd A wird durch Zusatz von KJ zunächst bis zum eutektischen Punkt B (festes $SO_2 + KJ \cdot 14SO_2$) erniedrigt. Bei weiterer Zunahme der KJ-Konzentration scheidet sich längs der Löslichkeitskurve BC die Verbindung $KJ \cdot 14SO_2$ aus, die bei C schmilzt. Längs CD erfolgt die Gefrierpunktserniedrigung dieser Verbindung durch den weiteren Zusatz von KJ bis zum 2. kryohydratischen Punkt D ($KJ \cdot 14SO_2 + KJ \cdot 4SO_2$). DE ist die Löslichkeitskurve der Verbindung $KJ \cdot 4SO_2$, die bei E schmilzt. Bei E sind also 4 Phasen im Gleichgewicht: KJ, flüssiges und festes $KJ \cdot 4SO_2$ und Dampf; längs EF bestehen nebeneinander festes und flüssiges $KJ \cdot 4SO_2$ und KJ. Links von der hypothetischen Geraden EG bestehen homogene Lösungen von KJ in SO_2. GH ist die Löslichkeitskurve für KJ, die sich aber bei H teilt. Von H ab tritt nämlich Entmischung bei Temperaturerhöhung ein, es bilden sich zwei flüssige Schichten: die kritische Lösungstemperatur L beträgt $77,3^0$ und entspricht einer kritischen Konzentration von etwa 5 Mol. Proz. KJ. Von J an wird die Flüssigkeit wieder homogen. Diesem Punkt J entspricht eine Temperatur von ungefähr 87^0. Es sei darauf hingewiesen, daß Eversheim[1077c]) gerade bei dieser Temperatur ein zweites Maximum der Leitfähigkeit von Lösungen von KJ in flüssigem Schwefeldioxyd gefunden hat, deren erstes Maximum bei -20^0 liegt. Das folgende Kurvenstück, längs dessen wieder Ausscheidung von festem KJ stattfinden soll, ist rein hypothetisch.

Ein Hinweis auf die Arbeiten von T. Pollak und van der Goot[1137a]) sowie die von Baume und Pamfil[1137b]), welche die Komplexbildung zwischen Schwefeldioxyd und SO_2Cl_2 bzw. HCl behandeln und die von Ephraim und Aullig[1137c]), die komplexe Verbindungen zwischen Schwefeldioxyd und den Alkalisalzen von Fettsäuren, auffanden, mag genügen. Über Komplexverbindungen mit Thiosulfaten siehe S. 551.

Adsorption von SO_2.

Wie bei der leichten Kondensierbarkeit des Schwefeldioxyds zu erwarten, wird es von Körpern mit relativ großer wirksamer Oberfläche wie Holzkohle oder dergl. lebhaft adsorbiert. Saussure[538]) hat bereits Adsorption von SO_2 an Meerschaum und Holzkohle untersucht und dabei Wärmeentwicklung festgestellt. Chappuis[1139]) hat dann in sehr sorgfältigen Versuchen die Abhängigkeit der Adsorption vom Druck studiert, und zwar für die Systeme mit verschiedenen Holzkohlen, Asbest, Bimsstein und Platinschwarz und auch in allen Fällen die Adsorptionswärme mit dem Eiskalorimeter ge-

messen. Er fand, daß die Adsorptionswärme bei Kohle für 1 ccm SO_2 etwa 0,55 cal betrug. Favre und Silbermann[585]) hatten mit dem Quecksilberkalorimeter 140 cal, Favre[1091]) 168 cal für 1 g adsorbiertes Schwefeldioxyd oder 0,48 cal für 1 ccm gefunden. Die Wärmetönung nimmt langsam mit der bereits kondensierten Menge von SO_2 ab. Diese Zahlen hängen natürlich ebenso wie die unter gleichem Druck und Temperatur absorbierten Mengen von dem Material und dessen Oberfläche ab, die zu wenig genau definiert sind. Holzkohle adsorbiert bei Zimmertemperatur unter Atmosphärendruck etwa 50—100 ccm SO_2 für 1 g. Sehr genau hat auch Kayser[1140]) das Adsorptionsgleichgewicht Kohle — SO_2 untersucht und Isothermen bei 19° aufgenommen. Die Durchrechnung derselben durch W. Ostwald*) hat erwiesen, daß die Formel $c = Ka^m$, wo c die Konzentration von SO_2 in der Kohle, a die adsorbierte Menge SO_2 und K und m Konstanten bedeuten, für diese Versuche volle Gültigkeit hat.

Die Adsorption von Schwefeldioxyd an Glaswänden haben Magnus[1141]). Chappuis[1139]) und Kayser[1140]) untersucht, besonders im Hinblick auf die Berechnung des Molekulardurchmessers aus der Dicke der adsorbierten Schicht. Auch hier haben die gemessenen Zahlen natürlich keine absolute Gültigkeit. Zur Orientierung diene, daß die durch Erwärmen des Glases von 0° bis 100° entfernbare Menge SO_2 nach Magnus 0,0008 ccm, nach Chappuis 0,00151 ccm für 1 cm^2 Glasoberfläche betragen soll (vgl. auch [1142])). Daß sich aber — was die Abhängigkeit der Adsorption vom Druck betrifft — vollkommen trockenes Glaspulver entgegen andersartigen Angaben Bunsens ganz so verhält wie etwa Holzkohle oder Meerschaum, zeigen die Versuche von Kayser und von Mühlforth[1143]).

Verwickelter sind die Verhältnisse bei der Adsorption von SO_2 an kolloidalen Stoffen wie Kautschuk. Die diesbezüglichen Versuche Reychlers[1144]),[1145]) hat Wo. Ostwald einer kritischen Durchrechnung unterzogen.

Schweflige Säure.

In Wasser gelöstes Schwefeldioxyd besitzt alle Eigenschaften einer Säure, die aber nur in dieser Form und nicht wasserfrei darstellbar ist. Sie heißt schweflige Säure (Formel H_2SO_3) und ist als zweibasische Säure aufzufassen. Ihre Lösung in Wasser ist farblos, von saurem Geschmack und riecht infolge der in allen Konzentrationen verhältnismäßig hohen Partialspannung an Schwefeldioxyd stark nach dieser Verbindung. Ihre Konstitution ist längere Zeit strittig gewesen, da die Möglichkeit zweier Formeln, einer symmetrischen und einer asymmetrischen, vorliegt, die beide durch stichhaltige chemische Gründe gestützt werden. Bei der symmetrischen Konstitution sind beide Wasserstoffatome in gleicher Weise in Verbindung mit Sauerstoff als Hydroxylgruppen an vierwertigen Schwefel gebunden:

$$O=S\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}.$$

*) W. Ostwald, „Handbuch d. allg. Chemie“, II. Band, III. Abtlg., 2. Auflage. Leipzig 1906.

Bei der asymmetrischen Konstitution ist nur das eine Wasserstoffatom in der Hydroxylbindung vorhanden, während das andere unmittelbar an den in diesem Falle sechswertigen Schwefel gebunden ist:

$$\begin{array}{ccc} O & & OH \\ & \searrow\!\!\!\!\!\!\!\!\searrow S \swarrow & \\ O & \nearrow\!\!\!\!\!\!\!\!\nearrow \;\; \searrow & H \end{array}$$

Nach Schaefer[1063a]) befindet sich der größte Teil des SO_2 als solches, als Hydrat und im Ionenzustande (1. Stufe) in Lösung, während die undissoziierte schweflige Säure nur in geringer Konzentration existenzfähig ist.

Durch seine optischen Untersuchungen, bei denen er zeitliche Änderungen der Absorptionsspektren der wässerigen Lösungen saurer Sulfite beobachtete, wurde Schäfer ferner zur Aufstellung folgender Gleichgewichts-Schemata geführt:

1. Vorgang von der Auflösung des SO_2 bis zur 1. Dissoziationsstufe:

$$SO_2 \rightleftarrows O_2S \cdots OH_2 \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} O & S & OH \\ O & & H \end{array}\right] \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} O & S & O \\ O & & H \end{array}\right] H \rightleftarrows \left[\begin{array}{ccc} O & S & O \\ O & & H \end{array}\right]' + H^{\cdot}.$$

Das gelöste SO_2 addiert zuerst an sein ungesättigtes Schwefelatom Wasser zu einer lockeren Nebenvalenzverbindung $O_2S \cdots OH_2$. Durch eine Verschiebung des Affinitätszustandes in diesem Komplex wird zuerst die $S \cdots O$-Bindung verstärkt, wodurch der Affinitätsbetrag, den das Wasser-O-Atom mit seinen H-Atomen betätigt, eine Schwächung erfährt, so daß ein Bindungswechsel möglich wird. Die weitere Änderung, welche diese schweflige Säure erfährt, besteht in dem Übergang des ersten an O gebundenen H-Atoms in die ionogene Bindung (Eintritt in die 2. Sphäre um das Zentralatom S), worauf elektrolytische Abspaltung von $H^{\cdot}$ in der ersten Stufe erfolgen kann.

2. Abspaltung des 2. H-Atoms aus dem Säurerest, 2. Dissoziationsstufe:

$$\left[\begin{array}{ccc} O & S & O \\ O & & H \end{array}\right]' \rightleftarrows \left[\begin{array}{cc} OS & O \\ & OH \end{array}\right]' \rightleftarrows \left[\begin{array}{cc} OS & O \\ & O \end{array}\right]' H \rightleftarrows \left[\begin{array}{cc} OS & O \\ & O \end{array}\right]'' + H^{\cdot}.$$

Für diesen Vorgang ist eine Lösung oder Schwächung der direkten S-H-Bindung nötig, die nur so erfolgen kann, daß der Wasserstoff seine Affinität auch mit einem O-Atom austauscht, wodurch dann die S-H-Bindung in entprechender Weise geschwächt wird. In der gleichen Weise wie bei der 1. Stufe findet auch hier der Übergang des H-Atoms aus der zentralen in die ionogene Bindung statt, worauf das 2. $H^{\cdot}$-Ion abgespalten werden kann.

Physikalische Eigenschaften.

Die Dichte wässeriger Lösungen von Schwefeldioxyd ist früher und zwar unter andern von Anthon[1146]), Heger[1147]), Roozeboom[1148]) und Schönfeld[1149]) öfters bestimmt worden. Zunächst seien die von Scott[1150]) gefundenen Werte für 15^0 gegeben, die nicht auf Wasser von 4^0 und den leeren Raum bezogen sind.

%	d_{15}	%	d_{15}	%	d_{15}	%	d_{15}
0,5	1,0028	3,0	1,0168	5,5	1,0302	8,0	1,0426
1,0	1,0056	3,5	1,0194	6,0	1,0328	8,5	1,0450
1,5	1,0085	4,0	1,0221	6,5	1,0353	9,0	1,0474
2,0	1,0113	4,5	1,0248	7,0	1,0377	9,5	1,0497
2,5	1,0141	5,0	1,0275	7,5	1,0401	10,0	1,0520

Weiter kommen noch die Messungen von Giles und Shearer[1151]) bei 15,5° in Betracht, die von Bein für die Tabellen von Landolt-Börnstein auf 4° und den leeren Raum umgerechnet sind:

%	0,99	2,05	2,87	4,04	4,99	5,89	7,01	8,08	8,68	9,80	10,75
$d^{15,5}/_4$	1,0041	1,0092	1,0138	1,0194	1,0242	1,0287	1,0343	1,0389	1,0428	1,0482	1,0530

Für $t = 12,5^0$ und 11,65% geben sie $d = 1,0591$ und für $t = 11^0$ und 13,09% $d = 1,0665$. Neuere Messungen dieser Größe scheinen nicht vorzuliegen.

Die Gefrierpunktserniedrigung, die Wasser durch Auflösung von schwefliger Säure erleidet, ist verhältnismäßig selten untersucht worden. Die ältesten Messungen rühren von Raoult[1152]) und Arrhenius[1153]) her. Genauer erscheinen die Ergebnisse einer Untersuchung von Walden und Centnerszwer[1154]):

gH_2SO_3 in 100 ccm Lösung	Mol/l	Gefr.-Punkt	Molekulare Erniedr.
0,821	0,100	— 0,245°	0,245°
3,283	0,400	— 0,888°	0,222°

Entsprechende Messungen führten auch Kerp und Baur[1170]) aus, wobei sie die mit Eis im Gleichgewicht befindliche Lösung erst nach der Messung analysierten. Aus ihren und den eben angeführten Werten berechnen sie den elektrolytischen Dissoziationsgrad der schwefligen Säure und daraus deren Dissoziationskonstante $K_1 = 0,016$ (vgl. S. 380).

Löslichkeit (Absorption) von Schwefeldioxyd in Wasser. Die älteren Bestimmungen der Absorption von Schwefeldioxyd durch Wasser von Fourcroy und Vauquelin[1155]), Priestley, Thomson, Davy und Dalton haben nur noch historisches Interesse. Die durch keine neueren Bestimmungen überholten noch jetzt maßgebenden Werte stammen alle aus der Mitte des vorigen Jahrhunderts und sind von Schönfeld[1149]), Carius[1156]) und Sims[1157]) ausgeführt worden. Die Ergebnisse dieser Arbeiten, welche nicht übermäßig gut übereinstimmen, sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Es bedeuten darin α den Absorptionskoeffizienten, d. h. das von 1 Volum des Lösungsmittels bei der Temperatur t° C aufgenommene Volum des Gases (reduziert auf 0° und 760 mm Druck). Als Druck ist hierbei der Gesamtdruck zu setzen, der sich aus den Partialdrucken des Gases und des Lösungsmittels zusammensetzt. Unter q ist die Menge des Gases zu verstehen, die von 100 g reinen Wassers bei der Temperatur t aufgenommen wird, wobei der Gesamtdruck ebenfalls 760 mm beträgt.

t° C	Schönfeld		Sims		Carius
	α	q	α	q	α
0	79,789	22,83	—	—	68,861
1	77,210	22,09	—	—	67,003
2	74,691	21,37	—	—	65,169
3	72,230	20,66	—	—	63,360
4	69,828	19,98	—	—	61,576
5	67,485	19,31	—	—	59,816
6	65,200	18,65	—	—	58,080
7	62,973	18,02	—	—	56,369
8	60,805	17,40	58,7	16,8	54,683
9	58,697	16,80	—	—	53,021
10	56,647	16,21	—	—	51,383
11	54,655	15,64	—	—	49,770
12	52,723	15,09	49,6	14,2	48,182
13	50,849	14,56	—	—	46,618
14	49,033	14,04	—	—	45,079
15	47,276	13,54	—	—	43,564
16	45,578	13,05	42,2	12,1	42,073
17	43,939	12,59	—	—	40,608
18	42,360	12,14	—	—	39,165
19	40,838	11,70	—	—	37,749
20	39,374	11,28	36,4	10,4	36,206
21	37,970	10,88	—	—	34,986
22	36,617	10,50	—	—	33,910
23	35,302	10,12	—	—	32,847
24	34,026	9,76	32,3	9,2	31,800
25	32,786	9,41	—	—	30,766
26	31,584	9,06	—	—	29,748
27	30,422	8,73	—	—	28,744
28	29,314	8,42	28,9	8,3	28,744
29	28,210	8,10	—	—	27,754
30	27,161	7,80	—	—	26,788
31	—	—	—	—	25,819
32	—	—	25,7	7,3	24,873
33	—	—	—	—	23,025
34	—	—	—	—	22,122
35	22,489	6,47	—	—	21,234
36	—	—	22,8	6,5	20,361
37	—	—	—	—	19,502
38	—	—	—	—	18,658
39	—	—	—	—	17,827
40	18,766	5,41	20,4	5,8	17,03
44	—	—	18,4	5,3	
48	—	—	16,4	4,7	
50	—	—	15,6	4,5	

Die Ergebnisse der Messungen von Schönfeld sind von Bunsen und Schönfeld [1149]) zur Aufstellung einer Formel für die Abhängigkeit der absorbierten Menge von der Temperatur verwertet worden. Hiernach gilt für das Temperaturintervall von 0° bis + 20° C:

$$\alpha = 79{,}789 - 2{,}6077\,t + 0{,}029349\,t^2$$

und zwischen + 21° und + 40°:

$$\alpha = 75{,}182 - 2{,}1716\,t + 0{,}01903\,t^2.$$

Die entsprechenden Formeln, aber nicht bezogen auf 1 Vol. Wasser, sondern auf 1 Vol. Lösung lauten für den Bereich von 0° bis + 20° C:

$$\alpha' = 68{,}861 + 1{,}87025\,t + 0{,}01225\,t^2$$

und für den Bereich von $+ 21^0$ bis $+ 40^0$ C:

$$\alpha' = 60{,}952 - 1{,}38898\, t + 0{,}00726\, t^2.$$

Gleichgewicht zwischen Schwefeldioxyd und Wasser. Das Verhalten des Schwefeldioxyds in wässeriger Lösung ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen. Dabei wurde angeblich eine ganze Reihe von Hydraten gefunden, so ein Hydrat $SO_2 \cdot 6H_2O$ von Villard [1158]), mit $7H_2O$ von Geuther [1159]), mit $9H_2O$ von Pierre [1160]), mit $11H_2O$ von Döpping [1161]) und mit $15H_2O$ von Delarive [1162]). Wie jedoch neuere Untersuchungen von Roozeboom [1163]) gezeigt haben, existiert tatsächlich nur ein einziges Hydrat, das er als $SO_2 \cdot 7\,H_2O$ auffaßte, während die höheren Hydrate als Mischungen von Eis und diesem Hydrat anzusprechen sind. Durch besondere eingehende Versuche haben Tammann u. Krige [1158a]) jedoch gezeigt, daß das Hydrat als $SO_2 \cdot 6\,H_2O$ — in Übereinstimmung mit Villard — zu betrachten ist. Die Gleichgewichtsverhältnisse, die sich bei dem aus Schwefeldioxyd und Wasser aufgebauten System ergeben, sind in der erwähnten Arbeit unter Zuhilfenahme der Phasenregel vollkommen geklärt worden. Mit Hilfe der von Roozeboom gegebenen Figur 13 erkennt man, daß zwei vierfache Punkte existieren. Der Punkt B in dem p-t-Diagramm entspricht einer Temperatur von $-2{,}6^0$ C und einem Drucke von 211,5 mm, der Punkt L einer Temperatur von $+12{,}1^0$ C und einem Drucke von 1773 mm.

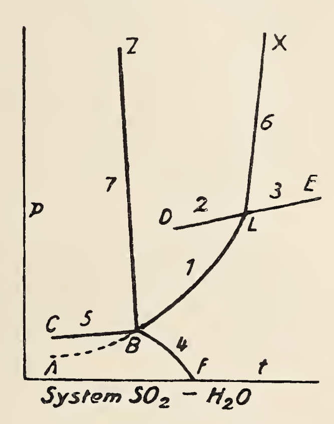


Fig. 13.

Zum besseren Verständnis der Figur sind die an den beiden Punkten und den darin mündenden Kurven im Gleichgewicht befindlichen Phasen tabellarisch zusammengestellt, wobei die festen Phasen durch eckige, die flüssigen durch runde und die gasförmigen Phasen durch geschwungene Klammern angedeutet sind. In dieser und der folgenden Tabelle ist das Hydrat des SO_2 in Übereinstimmung mit Roozeboom als $SO_2 \cdot 7\,H_2O$ bezeichnet, obwohl neuerdings die Formel $SO_2 \cdot 6\,H_2O$ festgestellt ist.

vierfacher Punkt L:	$[SO_2 7H_2O]$;	(H_2OxSO_2);	(SO_2yH_2O);	$\{SO_2zH_2O\}$
Kurve DL(2):	$[SO_2 7H_2O]$;		(SO_2yH_2O);	$\{SO_2zH_2O\}$
Kurve EL(3):		(H_2OxSO_2);	(SO_2yH_2O);	$\{SO_2zH_2O\}$
Kurve XL(4):	$[SO_2 7H_2O]$;	(H_2OxSO_2);	(SO_2yH_2O);	
Kurve BL(1):	$[SO_2 7H_2O]$;	(H_2OxSO_2);		$\{SO_2zH_2O\}$
vierfacher Punkt B:	$[SO_2 7H_2O]\,[H_2O]$;	(H_2OxSO_2);		$\{SO_2zH_2O\}$
Kurve BC(5):	$[SO_2 7H_2O]\,[H_2O]$;			$\{SO_2zH_2O\}$
Kurve FB(6):	$[H_2O]$;	(H_2OxSO_2);		$\{SO_2zH_2O\}$
Kurve ZB(7):	$[SO_2 7H_2O]\,[H_2O]$;	(H_2OxSO_2).		

Die Kurve AB (gestrichelt) ist die Fortsetzung der Kurve BL ins labile Gebiet hinein und gibt die Dampfdrucke des Hydrats bei Gegenwart der gesättigten Lösung in diesem Bereiche, also in Abwesenheit von Eis, d. h. bei Unterkühlung der Lösung.

Die zahlenmäßige Ergänzung zu diesem Kurvenbilde gibt die folgende Tabelle. In der ersten Spalte ist der Gehalt der mit dem jeweiligen Bodenkörper (Spalte 2) bei der Temperatur t (Spalte 3) und dem Drucke p, unter dem das System sich befindet, in Gleichgewicht stehenden Lösung verzeichnet. Neben den Spalten für die Drucke ist der Kurvenast angegeben, für den die angeführten Druckwerte gelten. Die meisten Werte rühren von Roozeboom[1164]) und [1163]) her. Ein Wert bei 12,2° C und die für die drei tiefsten Temperaturen an der Spitze der Tabelle stammen von Baume und Tykociner[1165]), während die Zahl von Guthrie[1166]) für den Kryopunkt B (— 1,5° C) nicht in die Tabelle aufgenommen ist.

Mol %	Bodenkörper	t °C	p_1 mm		p_2 mm		p_3 mm		Beobachter
ca. 97		**—74,0°**							Baume und Tykociner
97,7		— 73,4°							
100,0		— 72,4°							
	$[H_2O]$	— 9°	150						
	$[H_2O]$	— 8°	160						
	$[H_2O]$	— 6°	177	CB	137				
	$[H_2O]$	— 4°	193,5		176,5	AB			
	$[H_2O]$	— 3°	206,5		201				
2,4	$[H_2O](SO_2 7H_2O)$	**— 2,6°**	211,5	**B**	211,5				
		— 2°			230				
		— 1°			262	BF			
2,8	$[SO_2 7H_2O]$	+ 0°			297,15				
		+ 0,1°			—		1131		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 2,8°			432		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 3,05°			—		1270		
3,7		+ 4,0°			—		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 4,45°			519		—		Roozeboom
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 6,00°			666		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 6,05°			—		1419		
		+ 7,1°			—		—		
5,1		+ 7,7°			—	LB	—	DL	
5,1		+ 8,0°			—		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 8,40°			926		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 9,05°			—		1582		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 10,00°			1177		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 11,0°			—		1701		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 11,3°			1503		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 11,75°			1666		—		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 11,90°			—		1762		
	$[SO_2 7H_2O]$	+ 12,10°		L	1773		1773		
8—96	$[SO_2 7H_2O]$ $(SO_2 yH_2O)$ $(H_2O xSO_2)$	+ 12,2°							Baume u. Tykociner

Die Bestimmung der Löslichkeit von SO_2 in $Mg(OH)_2$- und $Ca(OH)_2$-Suspensionen im Temperaturintervall von 5°—60° durch Smith und Parkhurst[1166a]) ergab, daß die Konzentration der freien schwefligen Säure für alle Temperaturen und Konzentrationen genau proportional dem Druck des Schwefeldioxyds ist, und daß das Verhältnis: Löslichkeit in basischen Lösungen zur Löslichkeit in Wasser stärker als proportional mit der Temperatur wächst.

Die Kenntnis der Löslichkeit des Schwefeldioxyds in Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration ist für die Industrie der Schwefelsäurefabrikation von Wichtigkeit. Sie ist deshalb über das große Konzentrationsbereich von 55 bis 98,5 % bestimmt worden. Die Absorptionskoeffizienten

α und Löslichkeiten q in Abhängigkeit vom Prozentgehalt der Schwefelsäure sind in der folgenden, von Miles und Fenton[1167]) aufgestellten Tabelle enthalten. Die Löslichkeit zeigt ein Minimum bei 86 prozentiger Schwefelsäure, die nahe der Zusammensetzung $H_2SO_4 \cdot H_2O$ entspricht. Zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten α aus der Löslichkeit q wurden die von Regnault gemessenen Dampfdrucke von Schwefelsäurelösungen benutzt.

% H_2SO_4	α	q	% H_2SO_4	α	q
55,1	26,09	5,13	88,1	18,28	2,90
59,6	25,70	4,90	90,8	19,71	3,10
61,6	25,63	4,82	92,8	20,50	3,21
68,9	23,28	4,16	93,7	20,92	3,27
74,1	21,06	3,63	94,0	21,19	3,31
78,3	19,29	3,23	94,6	22,42	3,50
80,2	18,87	3,12	95,5	23,66	3,69
82,5	18,34	2,99	95,6	24,18	3,77
84,2	17,83	2,88	96,5	24,58	3,83
85,3	17,62	2,83	98,0	25,54	3,98
85,8	17,48	2,80	98,5	25,85	4,03
86,5	17,66	2,82			

Die Verteilung von Schwefeldioxyd zwischen Wasser und Chloroform wurde von Mc Crae und Wilson[1167a]) untersucht. Es ergab sich eine Abnahme des Verteilungskoeffizienten mit zunehmender Konzentration an Schwefeldioxyd, wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich ist, in der die Schwefeldioxydkonzentrationen in $^1/_2$ Mol/l ausgedrückt sind:

in H_2O	0,0545	0,0729	0,0821	0,0952	0,1158	0,1319	0,1661	0,2057	0,9968	1,038
in $CHCl_3$	0,0350	0,0532	0,0592	0,0746	0,0956	0,1132	0,1501	0,1930	1,056	1,163
Vert.-Koeff.	1,555	1,375	1,38	1,275	1,21	1,17	1,11	1,07	0,94	0,89

Die Inkonstanz des Koeffizienten erklärt sich daraus, daß nur die undissoziierte schweflige Säure in Chloroform löslich ist, die Ionen aber nicht, so daß nur der undissoziierte Anteil der im Wasser gelösten Säure in Ansatz gebracht werden darf, der von der Konzentration abhängig ist. Durch Versuche, bei denen die Dissoziation zurückgedrängt wurde, ließ sich zeigen, daß in diesem Falle der Teilungskoeffizient konstant wird. (Vgl. auch [1172])).

Die Verdünnungswärme sowie die spezifische Wärme von wässerigen Lösungen der schwefligen Säure scheinen nicht gemessen worden zu sein.

Das elektrische Leitvermögen der wässerigen Lösungen von schwefliger Säure ist von Ostwald[1168]) und Barth[1169]) bei 25° (Ohm^{-1} cm^{-1}) gemessen worden:

l/Mol.	32	64	128	256	512	1024	
Mol. Leitf.	189,2	229,1	264,9	297,4	323,3	346	Barth
„	188,5	227,6	266,7	301,0	328,0	348,9	Ostwald

Diese Werte sind wahrscheinlich um etwa 2% zu klein. Kerp und Baur[1170]), die ebenfalls bei 25° unter besonderen Vorsichtsmaßregeln — gutes Leitfähigkeitswasser, Sauerstoffausschluß, Analyse der Lösungen nach jeder Messung — die molare Leitfähigkeit μ gemessen haben, fanden:

l/mol:	0,9636	1,910	3,873	10,08	20,12	40,04	79,30
μ:	47,4	65,3	88,3	134,5	169,5	207,6	244,5

Aus den Werten für die höheren Konzentrationen, bei denen die Dissoziation in zweiter Stufe noch zu vernachlässigen ist, berechnen Kerp und Baur[1170]) die Dissoziationskonstante in erster Stufe zu $K_1 = 0{,}0174$, in guter Übereinstimmung mit anderen Berechnungen (s. S. 375).

Dabei haben sie zur Berechnung von μ_∞ die elektrolytische Beweglichkeit des HSO_3'-Ions bei 25° zu 52 angenommen, in Übereinstimmung mit Jellinek[1171]) (während die viel niedrigere Schätzung von Drucker[1172]) unhaltbar ist).

Danach ist die schweflige Säure eine mittelstarke Säure, nur wenig schwächer als Oxalsäure.

Die Dissoziationskonstante der zweiten Stufe, die sich aus Messungen und Berechnungen von Jellinek[1171]) nur mit großer Unsicherheit ergeben hatte, bestimmte Kolthoff[1181]), indem er die Hydrolyse von Na_2SO_3-Lösungen: $SO_3'' + H_2O \rightleftarrows HSO_3' + OH'$ durch kolorimetrische Messung ihrer H·-Konzentration mit den Indikatoren Thymolphthaleïn oder Phenolphthaleïn bei möglichstem Ausschluß von Luft ermittelte. Es ergab sich bei 15° in 0,2-, 0,1-, 0,05 und 0,02-molaren Lösungen übereinstimmend

$$K_2 = [H^\cdot] \cdot [SO_3''] / [HSO_3'] = 1{,}0 \cdot 10^{-7}.$$

Das zweite H-Ion der schwefligen Säure ist also das einer sehr schwachen Säure. Damit stimmen auch die H·-Konzentrationen in gemischten Lösungen von $NaHSO_3$ und Na_2SO_3. Für 0,1 n $NaHSO_3$-Lösung berechnet sich $[H^\cdot] = 3{,}3 \cdot 10^{-5}$, $p_H = 4{,}48$. Die Lösung ist also an diesem Punkte sehr schwach alkalisch gegen Dimethylgelb, während die stöchiometrisch ganz neutralisierte Lösung alkalisch gegen Phenolphthaleïn reagiert. Die gesamte Neutralisationskurve ist in Fig. 14 wiedergegeben. Entsprechend dem ungewöhnlich großen Verhältnis der beiden Dissoziationskonstanten $K_1 : K_2$ (vgl. Auerbach und Smolczyk[1181a]) ist auch die Aufbiegung in der Kurve bei der halben Neutralisation sehr deutlich. Der Titrationsfehler mit Phenolphthaleïn, der in 0,1 n H_2SO_3 etwa 6% beträgt, läßt sich nach Kolthoff durch Zusatz vom Bariumnitrat vermeiden, weil dann die SO_3''-Ionen durch Fällung als $BaSO_3$ der Hydrolyse entzogen werden.

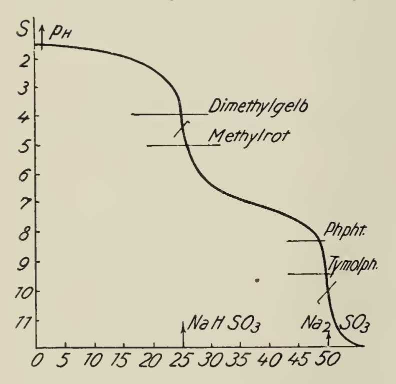


Fig. 14.
Neutralisationskurve von H_2SO_3.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit von Schwefligesäurelösungen ist von Lindner[1173]) zwischen 0° und 70° untersucht worden, wobei sich ein Maximum der Leitfähigkeit bei 30° ergeben hat.

Lösungswärme von Schwefeldioxyd in Wasser. Thomsen[1174]) hat die Lösungswärme von gasförmigem und flüssigem Schwefeldioxyd in Wasser gemessen. Für die erste Größe fand er 7700 cal, für die letzte 1444 und 1564 cal, im Mittel 1500 cal.

Neutralisationswärme. Die Wärmemenge, die bei der Neutralisation einer verdünnten Lösung von H_2SO_3 in Wasser durch eine wässerige Lösung von 1 oder mehreren Molen Alkali entbunden wird, ist von Thomsen[1175]), Berthelot[1176]), [1176a]) und Fabre[1177]) bei 18° gemessen worden. Diese

Messungen zeigen für NaOH und KOH eine mäßig gute Übereinstimmung, während die Zahlen für Neutralisation mit Ammoniumhydroxyd aus bekannten Gründen erheblich niedriger ausfallen.

Base	1 NaOHaq		2 NaOHaq		4 NaOHaq
kcal Autor	15,870 Thomsen	16,6 Berthelot	28,968 Thomsen	30,5 Berthelot	29,328 Thomsen

Base	1 KOHaq	2 KOHaq	1 NH_4OHaq	2 NH_4OHaq
kcal Autor	16,6 Berthelot	31,8 Berthelot	14,8 Fabre	25,4 Fabre

Chemisches Verhalten des Schwefeldioxyds und der schwefligen Säure.

Die Reaktionen, denen Schwefeldioxyd oder schweflige Säure für sich ohne Mitwirkung anderer Stoffe unterliegen, lassen sich im wesentlichen als solche, die unter der Einwirkung des Lichtes oder der Temperatur stattfinden, zusammenfassen.

Eine Zersetzung durch Licht ist sowohl bei gasförmigem, wie bei im Wasser gelösten Schwefeldioxyd beobachtet worden. Im ersten Falle zerfällt es in Schwefel und Schwefeltrioxyd, was sich durch das Auftreten von Wolken bemerklich macht. Die gleiche Zersetzung erleidet die in Wasser gelöste Säure durch mehrmonatige Bestrahlung mit Sonnenlicht [Loew [1228])]. Auch Abscheidung von Schwefelsilber aus Silberlösungen und Reduktion von Silberhaloiden durch unter dem Einfluß von Licht veränderte schweflige Säure ist beobachtet worden [Stas [1229])]. Ultraviolettes Licht wirkt selbst bei Anwesenheit von Sauerstoff zersetzend auf Schwefeldioxyd, indem dieses in seine Elemente gespalten wird. Der Rest der Verbindung wird durch Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxydiert [Berthelot u. Gaudechon [1230])].

Das Verhalten der in Wasser gelösten schwefligen Säure, die bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln anscheinend unbegrenzt haltbar ist, ähnelt bei Temperaturen von 150—180°, denen sie aber nur im geschlossenen Rohr, d. h. unter starkem Druck ausgesetzt werden kann, durchaus dem des Gases, indem sich die schweflige Säure in Schwefel und Schwefelsäure spaltet. Bei höheren Säurekonzentrationen wirkt der entstandene Schwefel auf das Wasser unter Bildung von Schwefelwasserstoff [1231]),[1232]).

Die Selbstzersetzung, die nach der Gleichung:

$$3\,H_2SO_3 \rightarrow 2\,SO_4'' + 4\,H^{\cdot} + S + H_2O$$

verläuft, wurde von Foerster [1232a]) an der freien Säure und ihrem sauren Natrium- und Ammoniumsalz bei verschiedenen Temperaturen durch quantitative Bestimmung während des Verlaufs der Reaktion untersucht, nachdem bereits früher Versuche über die Zersetzung des Silbersulfits gemacht worden waren [1232b, 1232c]). Es wurden folgende 4 Reaktionen

a) $2\,HSO_3' \rightarrow SO_4'' + SO + H_2O$
b) $2\,SO + H_2O \rightleftarrows S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot}$
c) $HSO_3' + S \rightleftarrows S_2O_3'' + H^{\cdot}$
d) $5\,S_2O_3'' + 6\,H^{\cdot} \rightarrow 2\,S_5O_6'' + 3\,H_2O$

festgestellt, die teils neben-, teils nacheinander verlaufen. Das entstandene S_5O_6'' zerfällt weiter über S_4O_6'', S_2O_6'' zu SO_4''. Die H·-Ionen wirken auf die Zersetzung verzögernd, indem sie den aus Schwefel entstehenden positiven Katalysator S_2O_3'' zerstören und die Dissoziation der freien Säure herabdrücken. Bei Verwendung von Bisulfiten, die weniger H·-Ionen enthalten, verläuft die Reaktion infolgedessen wesentlich rascher.

Als Wirkung hoher Temperatur auf gasförmiges Schwefeldioxyd wäre zunächst einfache thermische Dissoziation zu erwarten: $SO_2 \rightleftarrows \frac{1}{2} S_2 + O_2$. Doch ist diese nach den Untersuchungen von Lewis, Randall, Russel v. Bichowsky [1221]) selbst bei 1500° noch zu gering, um ihre quantitative Feststellung zu erlauben. Auf indirektem Wege versuchte dies Ferguson [1234]) durch rechnerische Verknüpfung der beiden experimentell bestimmten Gleichgewichte:

$$CO + \frac{1}{2} SO_2 \rightleftarrows CO_2 + \frac{1}{4} S_2$$

$$\text{und } CO + \frac{1}{2} O_2 \rightleftarrows CO_2.$$

So erhielt er für $\log K = \log \frac{p_{SO_2}}{\sqrt{p_{S_2} \cdot p_{O_2}}}$ den Ausdruck

$$\log K = \frac{1818}{T} - 1{,}38 \log T + 6{,}1 \cdot 10^{-4} T - 6{,}7 \cdot 10^{-8} \cdot T^2 - 0{,}135,$$

der für reines SO_2 bei verschiedenen Drucken und Temperaturen folgende Dissoziationsgrade x ergeben würde:

T	$x \cdot 10^5$ für	
	p = 1 atm.	p = 0,01 atm.
1273	0,012	0,056
1473	0,24	1,1
1673	2,3	11
1773	5,9	27

Diese Dissoziationsgrade wären etwas kleiner als die von CO_2 oder H_2O unter gleichen Bedingungen. Jedoch sind sie lediglich als Rechengrößen zu bewerten. Denn abgesehen davon, daß ihre Ermittelung zur Voraussetzung hat, aller abdissoziierte Schwefeldampf sei in Form von S_2-Molekeln vorhanden, was nur annähernd zutrifft, ist noch das Gleichgewicht zwischen dem abgespalteten O_2 und dem unveränderten SO_2 : $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ zu berücksichtigen. So kommt es, daß die Beobachtung als Einwirkung hoher Temperaturen auf trocknes Schwefeldioxyd nicht dessen Zerfall in die Elemente, sondern in Schwefel und Schwefeltrioxyd ergibt.

Bei genügend hohen Temperaturen muß der Druck ohne Einfluß auf die Lage dieses Gleichgewichtes sein, da die Molekelzahl durch die Reaktion nicht verändert wird. Hiermit in Widerspruch stehende Angaben beruhen

demnach auf Irrtum. Nur bei Temperaturen, bei denen Schwefel als neue Phase ausgeschieden wird, oder wenn das gebildete Schwefeltrioxyd durch andere anwesende Substanzen (Metalloxyde) gebunden wird und damit aus dem System entfernt wird, hat der Druck Einfluß auf die Lage des Gleichgewichts.

Das Verhalten von SO_2 gegen O_2 beim Erhitzen oder bei Durchgang elektrischer Entladungen wird S. 383 u. 394ff. besprochen.

Die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf die Sulfide der Metalle ist von Wöhler, Martin und Schmidt[1184a]) studiert worden. Mit CaS verläuft die Reaktion bis 1000° nach: $CaS + 2\,SO_2 = CaSO_4 + 2\,S$, oberhalb dieser Temperatur nach: $2\,CaS + SO_2 = 2\,CaO + 3\,S$. Während die erstere Reaktion infolge Umhüllung des CaS durch $CaSO_4$ sehr bald zum Stillstand kommt, geht die letztere bis zu Ende, wobei ein Zusatz von CaO, $CaCO_3$ oder Fe_3O_4 beschleunigend wirkt. Auch bei der Reaktion mit ZnS, die nach $2\,ZnS + SO_2 = 2\,ZnO + 3\,S$ vor sich geht, findet Einhüllung des Sulfids statt, wodurch gleichfalls die Geschwindigkeit herabgedrückt wird. Die Umsetzung mit FeS liefert Fe_3O_4 und Schwefel und verläuft besonders bei Zusatz von Fe_3O_4 rasch quantitativ.

Bei Erhitzung eines Gemisches von Schwefeldioxyd und Wasserdampf sind verschiedene Vorgänge beobachtet worden, die wohl bei verschiedenen Temperaturen eintreten. Der eine entspricht dem Verhalten des trockenen Gases, führt aber den veränderten Bedingungen entsprechend zu Schwefel und Schwefelsäure [Priestley, Berthollet]. Der andere liefert an Stelle von Schwefel Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd.

Die durch elektrische Funkenentladung hervorgerufene Dissoziation des Schwefeldioxyds in Schwefeltrioxyd und Schwefel kann als eine Wirkung der außerordentlich hohen Temperatur des Funkens angesprochen werden. Buff und A. W. Hofmann[1235]) haben diese Erscheinung zuerst beobachtet. Deville[1236]) hat außerdem festgestellt, daß die Zersetzung bis zu einem Gleichgewicht, nach Berthelot[1237]) 50 % des Schwefeldioxyds, geht, wenn das entstandene Schwefeltrioxyd nicht aus dem Reaktionsraum, z. B. durch Absorption in Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure entfernt wird.

Anderen Stoffen gegenüber kann Schwefeldioxyd in gasförmigem Zustande oder in wässeriger Lösung, da es sowohl leicht reduziert als oxydiert wird, als Oxydations- und als Reduktionsmittel aufgefaßt werden. Doch ist die reduzierende Eigenschaft überwiegend. Die Reduktionswirkung findet in der Regel durch Sauerstoffentziehung statt, kann aber auch durch Vermittlung des Wassers geschehen.

Die wichtigste Reaktion des Schwefeldioxyds, seine Verbindung mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd, wird weiter unten bei der Darstellung von SO_3 besprochen werden. An dieser Stelle soll nur die Oxydation der wässerigen schwefligen Säure durch Sauerstoff kurz behandelt werden, die von Titoff[1182a]), besonders hinsichtlich des Einflusses von Katalysatoren, eingehend untersucht worden ist. Es wurde gezeigt, daß die Reaktion in Abwesenheit von Katalysatoren sehr langsam erfolgt. Sie wird durch viele Salze, hauptsächlich der Schwermetalle, in hohem Maße und zwar weitaus am meisten durch Kupfersulfat beschleunigt. Die Wirkung dieses Salzes ist proportional der zugesetzten Menge und noch bei einer Verdünnung von 1 Mol in einer Milliarde Litern deutlich nachweisbar. Auch negative Katalysatoren wurden aufgefunden, von denen Zinntetrachlorid (auch Zinnchlorür)

die stärkste Wirkung hatten. Die katalytische Wirkung der H-Ionen ist eine verschiedene und von der Konzentration abhängig. Bei kleinen Konzentrationen findet eine Beschleunigung, bei höheren dagegen eine Verzögerung bis zum praktischen Stillstand der Reaktion statt.

Die Photooxydation des HSO_3-Ions durch Sauerstoff haben Baly und Bailey[1182b]) an wässerigen Lösungen von Bisulfiten, die eine geringe Menge Metabisulfit enthalten, das Licht von der Wellenlänge 257 $\mu\mu$ absorbiert, studiert. Bei Abwesenheit von Sauerstoff sind diese Lösungen im Licht beständig, bei Gegenwart von Sauerstoff dagegen findet Oxydation zu Schwefelsäure statt. Nebenher läuft eine Zurückdrängung der Dissoziation der schwefligen Säure und infolgedessen Bildung von $SO_2 \cdot x\,H_2O$, was sich durch Auftreten einer für das hydratisierte SO_2 charakteristischen Absorptionsbande (276 $\mu\mu$) bemerklich macht.

Eine noch weitergehende Oxydation erleidet das Schwefeldioxyd bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf gleiche Raumteile Schwefeldioxyd und Sauerstoff, die unter Bildung von Schwefelheptoxyd zusammentreten nach der Gleichung:

$$2\,SO_2 + 2\,O_2 \rightarrow S_2O_7 + \frac{1}{2}O_2,$$

eine Reaktion, die von Berthelot[1182]), der diese Verbindung entdeckt hat, studiert worden ist. (Siehe S. 496.)

Superoxyde, denen gegenüber Schwefeldioxyd reduzierend wirkt, reagieren meist unter Bildung von Sulfat und Dithionat neben Sulfit. Trockenes Bleisuperoxyd gibt seinen Überschuß an Sauerstoff unter Erglühen ab und bildet Bleisulfat, trockenes Mangansuperoxyd dagegen nicht[1183]). In Gegenwart von Wasser bildet das eingeleitete Schwefeldioxyd Dithionat, Sulfat und Sulfit, während Barium-, Natrium- und Magnesiumsuperoxyd nur Sulfat geben. Wasserstoffperoxyd liefert mit schwefliger Säure Schwefelsäure.

Nach den Versuchen von Marino[1184]) geht die Reaktion bei der Wechselwirkung zwischen Mangansuperoxyd und Schwefeldioxyd nach dem Entstehen von Dithionat noch weiter, indem dieses Salz durch Mangansuperoxyd zu Mangansulfat oxydiert wird. Hammick[1186a]) fand als Zwischenprodukte SO_3 und Mn_2O_3 oder Mn_3O_4 (vgl. hierzu Dithionsäure, S. 535ff., wo diese Reaktion ausführlich besprochen wird). Die Reaktion zwischen Schwefeldioxyd und Bleisuperoxyd in wässeriger Suspension verläuft nach Marino nach folgendem Schema:

$$PbO_2 + SO_2 \rightarrow PbSO_3 + O,$$
$$SO_2 + O + H_2O \rightarrow H_2SO_4$$
$$PbSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2SO_3.$$

Hier wurde also kein Dithionat beobachtet. SnO_2 bleibt bei Rotglut unverändert[1186a]). Die Reaktion zwischen wahren Peroxyden und Schwefeldioxyd, die nach dem gleichen Autor nach dem Schema:

$$BaO_2 + H_2SO_3 \rightarrow BaSO_3 + H_2O_2$$
$$SO_2 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$$
$$BaSO_3 + H_2O_2 \rightarrow BaSO_4 + H_2O$$

verläuft, führt also allein zur Bildung von Sulfat.

Schwefeldioxyd, das in eine Suspension von Eisen-, Nickel-, oder Kobaltoxydhydrat eingeleitet wird, reagiert mit diesen Oxyden unter Bildung von

Sulfit und Dithionat [J. Meyer [1185])]. Marino bestätigt die Bildung von Dithionat, findet jedoch außerdem anstatt Sulfit Sulfat. (Vgl. Dithionsäure.)

In Lösung erfährt die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure eine katalytische Beschleunigung durch Mangansalze und Kupfersulfat, sowie durch die Sulfate des Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks, Kadmiums und des Mangans [L. Meyer [1186])].

Eine Einwirkung von gasförmigem SO_2 auf Metalloxyde findet nur bei höheren Temperaturen statt (Hammick [1186a])). SnO_2 bleibt bei Rotglut unverändert, SnO dagegen reagiert unter Aufglühen und Entwicklung von Wolken Schwefeldampfes. Fe_2O_3 gibt bei Rotglut Fe_3O_4 und SO_3, FeO reagiert unter Aufglühen und Bildung von Schwefelwolken und SO_3; im Rückstand finden sich Schwefel und Fe_2O_3, Wasser löst daraus Ferro-, Ferri- und SO_4-Ionen. MnO wird zunächst in MnS, dann über Mn_3O_4 in $MnSO_4$ verwandelt. PbO reagiert bei beginnender Rotglut unter schwachem Aufglühen und liefert schließlich neben Spuren von Schwefel und SO_3 reines $PbSO_4$. CuO reagiert unterhalb der beginnenden Rotglut unter Entwicklung von Wärme und Licht nach Gleichung: $3\,CuO + SO_2 = Cu_2O + CuSO_4$.

Bei weiterem Erhitzen wird SO_3 entwickelt und geschmolzenes Cu_2O bleibt zurück. Die Reaktion mit Bi_2O_3 beginnt unterhalb der Rotglut und gibt schließlich ein basisches Sulfat $4\,Bi_2O_3 \cdot SO_3$. Mit HgO erhält man Mercurisulfat, Mercurosulfat, freies Quecksilber und SO_3.

Auf die leicht Sauerstoff abgebenden Nitrate, Chlorate, Chromate, Bichromate und Permanganate wirkt Schwefeldioxyd stark reduzierend, wobei es meistens in die SO_4-Gruppe übergeführt wird. Während die Nitrate erst bei höherer Temperatur in trockenem Dioxydstrom reagieren, geht bei den Chloraten die Umsetzung bereits bei niedrigen Temperaturen vor sich und zwar unterhalb 60° C unter Bildung von ClO_2, oberhalb 60° C unter Entstehung von Schwefeltrioxyd und Chlor, in Anwesenheit von Wasserdampf rascher als ohne solchen [1187]). Auch in wässerigen Lösungen von Salpetersäure, wenn sie mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt sind, übt eingeleitetes Schwefeldioxyd eine reduzierende Wirkung aus, indem je nach den Bedingungen, unter denen die Reaktion verläuft, entweder Bleikammerkristalle und schließlich salpetrige Säure gebildet oder Stickoxyd entwickelt werden. Sogar die einer niedrigeren Oxydationsstufe des Stickstoffs entsprechende salpetrige Säure wird in wässeriger Lösung von schwefliger Säure reduziert, und zwar je nach der Verdünnung zu Stickoxydul oder zu Stickoxyd, während die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert wird [1188]), [1189]). Die reduzierende Wirkung des Schwefeldioxyds auf gelöstes Permanganat entspricht ganz dem Verhalten gegenüber anderen Oxydationsmitteln. In alkalischer Lösung geht die Oxydation auch hier bis zur Schwefelsäure, während in saurer Lösung nur eine kleine Menge bis zu Dithionsäure oxydiert wird [1190]), [1191]), [1192]).

Jodsäure wirkt oxydierend auf schweflige Säure; die Reaktion verläuft nach $JO_3' + 3\,SO_3'' \rightarrow J' + 3\,SO_4''$. Die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs wird durch H·-Ionen katalytisch beschleunigt; wird die Konzentration der Jodsäure verfünffacht, so steigt die Geschwindigkeit auf das Neunzehnfache [1192a]). Bei Konzentrationserhöhung beider Komponenten auf das Fünffache steigt sie auf das Dreiundfünfzigfache. Auch Gegenwart von anderen Säuren wirkt beschleunigend, wenn auch nicht streng nach dem Grad ihrer Stärke. Am meisten beschleunigt Jodwasserstoff, aber auch neutrale Jodide. Temperaturerniedrigung verzögert den Ablauf der Reaktion.

Die Halogene sind ebenfalls stärkere Oxydationsmittel als Schwefeldioxyd, so daß es ihnen gegenüber als Reduktionsmittel wirkt. Am ausgesprochensten zeigt sich dies in wässeriger Lösung, wo Halogenwasserstoff und Schwefelsäure gebildet werden. Eine Ausnahmestellung nimmt das Jod ein, das als Jodwasserstoff in seiner Reduktionsfähigkeit etwa der schwefligen Säure entspricht, so daß der Ausgang der Reaktion von den Konzentrationsverhältnissen abhängt [1193]). Das Verhalten des Chlors gegenüber Schwefeldioxyd scheint nicht ganz unbeeinflußt von dem Medium zu sein, in dem es sich befindet, da beim Einleiten dieser beiden Gase in Eisessig [1194]) und beim Einleiten von Chlor in Lösungen von Schwefeldioxyd in Kampfer oder Ameisensäure das Additionsprodukt Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 entsteht [1195]).

Die gelösten Salze von Metallen mit 2 Oxydationsstufen werden durch schweflige Säure in der Regel von der höheren zur niederen Stufe reduziert. Bei Anwendung von Ferrisalzen entsteht nicht direkt Schwefelsäure, sondern es bildet sich zunächst Ferrisulfat, das sich in Ferrosulfat und Ferrodithionat umsetzt; dieses zerfällt beim Kochen in Sulfit und Sulfat. [J. Meyer [1196])], siehe auch [Houben [1197])].

Nach Pinnow [1195a]) laufen Sulfat- und Dithionatbildung nebeneinander her; die letztere Reaktion wird durch niedrige H-Ionen-Konzentration begünstigt. Chinon und Hydrochinon, sowie deren Sulfosäuren fördern andererseits katalytisch die Entstehung des Sulfats, was gegen die Auffassung von Mees und Sheppard [1179]) spricht, daß aus Chinon und Sulfit sich Dithionat bilde.

Die Oxydation von Eisen(2)-chlorid in stark salzsaurer Lösung durch SO_2 verläuft nach Wardlaw und Clews [1195c]) zuerst quantitativ unter Bildung von Eisen(3)-chlorid, Schwefel und Wasser. Sobald ein Teil des Eisens oxydiert ist, tritt ein Stillstand der Reaktion ein. Die Mengen des gebildeten $Fe^{\cdots}$ sind abhängig von der Konzentration der Salzsäure und dem Partialdruck des SO_2. Lösungen, die zwischen 10 und 18,3 Proz. $Fe^{\cdots}$ in 33 proz. Salzsäure enthalten, erleiden bei 115° durch ein Gemisch von SO_2 und HCl im Verhältnis 1 : 1 keine Veränderung; stärkere Eisenchloridlösungen dagegen werden langsam reduziert. In konzentrierter Phosphorsäure gelöste Ferrophosphate werden von SO_2 unter allen Umständen unter Schwefelabscheidungen oxydiert [1195d]). Daß $CuCl_2$ in stark salzsaurer Lösung durch SO_2 zu Cu_2Cl_2 reduziert wird, ist allgemein bekannt; es kann aber auch unter gewissen Bedingungen nach Wardlaw und Pinkard [1179e]) Cu_2Cl_2 nach der Gleichung

$$2\,Cu_2Cl_2 + SO_2 + 4\,HCl \rightarrow 4\,CuCl_2 + 2\,H_2O + S$$

oxydiert werden.

Molybdän(3)sulfat wird zu Stufen, die zwischen Mo^{III} und Mo^{V} liegen, unter Abscheidung von S oxydiert, wobei der Grad der Oxydation mit der Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung und zwar bis höchstens zur Stufe $Mo_2O_{4,2}$ wächst. Molybdänlösungen, die der Oxydationsstufe $Mo_2O_{4,2}$ bis Mo_2O_5 entsprechen, werden trotzdem nicht reduziert; auch schwefelsaure MoO_3-lösungen nicht, wenn sie eine genügende Menge Schwefelsäure enthalten [1197a]).

Stewart und Wardlaw [1197b]) haben die Einwirkung von SO_2 auf Calomel bei 95° in Gegenwart von HCl untersucht und gefunden, daß der

Verlauf der eintretenden Reaktion von der Konzentration dieser Säure abhängt. Bei hohen Säurekonzentrationen (8—2 n) erfolgt Oxydation nach:

$$SO_2 + 4\,HCl + 2\,Hg_2Cl_2 = 4\,HgCl_2 + 2\,H_2O + S.$$

In Lösungen, die 0,16 — 2 n HCl enthalten, spaltet sich das Chlorür in Chlorid und Quecksilber. In Säuren unter 0,16 n werden Calomel und Mercurichlorid reduziert und zwar umso schneller, je verdünnter die Lösung ist:

$$Hg_2Cl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = 2\,Hg + 2\,HCl + H_2SO_4 \text{ und}$$
$$2\,HgCl_2 + SO_2 + 2\,H_2O = Hg_2Cl_2 + 2\,HCl + H_2SO_4.$$

Während Kohlenstoff und Kohlenoxyd auf Schwefeldioxyd bei hoher Temperatur reduzierend wirken, wird umgekehrt Kohlendioxyd von Schwefeldioxyd bei Rotglut oder durch den elektrischen Funken zu Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid, COS, reduziert, dagegen Schwefeldioxyd zur Trioxyd oxydiert [1198]).

Schwefeldioxyd reagiert bei gewöhnlicher Temperatur in feuchtem Zustande mit Schwefelwasserstoff unter Entstehung von Wasser, Pentathionsäure und Schwefel (Dalton), während die trockenen oder nur spurenweise feuchten Gase unverändert nebeneinander bestehen [1199]), [Baker [1200])]. Die Bildung von Pentathionsäure wurde von Losanitsch [1214]) nicht bestätigt.

Das Gleichgewicht

$$2\,H_2O + 3\,S \rightleftarrows 2\,H_2S + SO_2$$

ist beim Siedepunkt des Schwefels von Lewis und Randall [1201]) untersucht worden. Die Gleichgewichtskonstante wurde bestimmt zu

$$K_p = \frac{[H_2S]^2 \cdot [SO_2]}{[H_2O]^2} = 1{,}54 \cdot 10^{-3}.$$

In wässeriger Lösung reagieren Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff unter Bildung von Polythionsäuren und Abscheidung von Schwefel. Über Verlauf und Theorie dieser Reaktion siehe Näheres bei Heinze [1204]) und Polythionsäuren (S. 542). Organische Flüssigkeiten üben auf die Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd vielfach eine katalytisch beschleunigende Wirkung aus [1205]).

Phosphorwasserstoff wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Schwefeldioxyd zu Wasser und Phosphorpersulfid oxydiert [1206]). Ammoniak soll nach den Angaben des gleichen Autors bei gewöhnlicher Temperatur ohne Beimengung von Wasserdampf Sulfaminsäure geben; Divers und Ogawa [1207]) bestätigen dies nicht, finden dagegen eine heftige Reaktion, wenn die beiden Gase in feuchtem Zustande in Berührung gebracht werden.

Stoffe, die eine stärker reduzierende Kraft als Schwefeldioxyd besitzen, werden naturgemäß von diesem oxydiert, und zwar um so leichter, je größer der Unterschied in dieser Hinsicht ist. Der Kohlenstoff, der eine größere Verwandtschaft zum Sauerstoff besitzt als Schwefel, entzieht ihn dem Schwefeldioxyd. Ob sich hierbei Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd bildet, hängt wesentlich von der Temperatur ab, bei der die Reaktion vor sich geht, derart, daß wegen des Gleichgewichts zwischen CO_2 und CO bei tieferen Temperaturen die Entstehung der höheren, bei höheren Temperaturen die Entstehung der niederen Oxydationsstufe überwiegt. Die Reduktion des Schwefeldioxyds geht in der Regel bis zum Schwefel [1208]),[1209]),[1210]),[1211]),[1212]). Doch ist auch die Entstehung von COS und Schwefelkohlenstoff beobachtet worden. Der elektrische Funke wirkt durch seine hohe Temperatur in gleicher Weise.

Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen werden als kräftige Reduktionsmittel von Schwefeldioxyd oder schwefliger Säure oxydiert. Der Wasserstoff entzieht dem Schwefeldioxyd beim Erwärmen auf über 300°, beim Entzünden oder im Elektrisator den ganzen Sauerstoff, mit dem er sich zu Wasser vereinigt. Die Reduktion des Schwefeldioxyds geht bis zu Schwefel oder Schwefelwasserstoff [1213]), [1214]). Die Reaktion läßt sich durch Anwendung von Katalysatoren in der Weise beeinflussen, daß bereits bei tieferen Temperaturen, etwa 280°, wesentliche Mengen umgesetzt werden. In Gegenwart von reduziertem Nickel bildet sich bei 350° Wasserdampf und Schwefelwasserstoff, zwischen 400° und 500° kommt noch freier Schwefel hinzu [1215]). Bei höheren Temperaturen (über 400°) reagieren auch die feuchten Gase nicht mehr miteinander [1216]).

Halogenwasserstoffe (Chlor- oder Jodwasserstoff) reduzieren Schwefeldioxyd zu Schwefel unter Bildung von Wasser und Halogenen [1217]). Mit HJ gibt SO_2 bei tiefer Temperatur eine gelbe Verbindung [1217a]), die sich unter Bildung von S und H_2SO_4 später zersetzt [1218]). Hierbei scheint der Jodwasserstoff die Rolle eines Katalysators zu spielen [1219]).

Das Verhalten der Metalle gegenüber Schwefeldioxyd ist verschiedenartig, da außer der Reduktionswirkung, die aber auffallenderweise nicht von der Stellung des Metalls in der Spannungsreihe abzuhängen scheint, auch, wie beim Gold, eine rein katalytische Wirkung beobachtet wird. Palladium, Kupfer, Kadmium, Silber, Antimon und besonders Magnesium zeigen kräftige Reduktionserscheinungen, andere Metalle wenig oder gar keine Einwirkung. Das Produkt ist in allen Fällen ein Sulfid [Schiff [1220])]. Die wässerige Lösung des Schwefeldioxyds wirkt in anderer Weise auf die Metalle, indem außer Sulfiden noch unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure, Pentathionsäure und Schwefel als Reduktionsprodukte der schwefligen Säure entstehen [1192]). Beim Erhitzen mit H_2SO_3 auf 100° unter Druck bilden die meisten Metalle Sulfid und Sulfat.

Im zugeschmolzenen Rohr findet bei 150°, also unter beträchtlichem Drucke, eine Umsetzung zwischen Schwefeldioxyd und Wasser statt, die zugleich ein Reduktions- und ein Oxydationsprodukt des SO_2 liefert:

$$3SO_2 + 2H_2O \rightarrow S + 2H_2SO_4.$$

Diese Reaktion ist reversibel [Lewis, Randall u. Russell v. Bichowsky [1221])]. Unterphosphorige Säure reduziert Schweflige Säure unter geeigneten Versuchsbedingungen bis zu Wasserstoffpolysulfiden [1221a]).

Entsprechend dem Verhalten chemischen Agentien gegenüber wirkt auch anodische oder kathodische Polarisation in Lösungen von schwefliger Säure oder ihren Salzen reduzierend bzw. oxydierend. Nach älteren Beobachtungen [1222]) scheiden sich bei der Elektrolyse der schwefligen Säure Sauerstoff am positiven und Wasserstoff am negativen Pol aus. Jener oxydiert die schweflige Säure zu Schwefelsäure, dieser reduziert sie zu unterschwefliger Säure. Nach neueren Untersuchungen [Thatcher [1223]), Förster und Friesner [1224])] hängt der Grad der Oxydation von dem Potential der Anode ab, die man durch elektrolytische Vorbehandlung verschieden stark polarisieren kann. Bei einer Lösung von Natriumsulfit kann man auf diese Weise von den folgenden beiden Vorgängen

1. $SO_3'' + O \rightarrow SO_4''$,
2. $2SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2OH'$,

den einen oder den anderen sich abspielen lassen, je nachdem das anodische Potential höher oder tiefer gewählt wird. Kathodische Vorpolarisation begünstigt die Sulfatbildung, anodische die Dithionatbildung. Beide Vorgänge unterscheiden sich um mehr als 0,3 Volt Badspannung, um welchen Betrag der zweite Vorgang den ersten übertrifft (vgl. Dithionsäure). Fischer und Delmarcel[1225]) haben die elektrolytische Oxydation (bzw. Reduktion) der schwefligen Säure in technischer Hinsicht untersucht.

Analytisches.

Für den qualitativen Nachweis der schwefligen Säure und ihrer Salze kommen neben dem charakteristischen Geruch der freien Säure hauptsächlich ihre reduzierenden und oxydierenden Eigenschaften in Frage. Zu den ersteren gehört die Wirkung auf Kaliumbijodat-Stärkepapier, das durch das in Freiheit gesetzte Jod blau gefärbt wird (Persoz[1225a])), ferner die Entfärbung von $KMnO_4$, die Reduktion von Mercuronitrat zu Quecksilber und andere. Das Oxydationsvermögen wird benutzt bei Einwirkung auf Kupfer (Erzeugung eines schwarzen Überzugs von CuS [1225b], [1225c])), bei der Reaktion mit Stannochlorid, die unter Bildung von Schwefel und H_2S verläuft und anderen. An Fällungsreaktionen sind hauptsächlich die Fällung des weißen Silbersulfits, das im Überschuß des Alkalisulfits löslich ist und sich beim Kochen durch Abscheidung metallischen Silbers grau färbt, des weißen Bleisulfits, das sich in kalter verdünnter Salpetersäure löst, sowie der Sulfite der alkalischen Erden, die in neutraler Lösung schwer löslich sind, zu erwähnen[1244]). Eine besonders empfindliche Reaktion ist der Nachweis des vermittels Zink zu H_2S reduzierten SO_2 mit Nitroprussidnatrium oder Bleiazetatpapier[1225d]), ein Verfahren, das SO_2 in geschwefelten Naturprodukten und auch in Schwefelsäure nachzuweisen gestattet.

Um sowohl gasförmiges Schwefeldioxyd wie freie und gebundene schweflige Säure gewichtsanalytisch bestimmen zu können, müssen sie mit ammoniakalischem Wasserstoffperoxyd, Jodlösung oder Bromwasser zu Schwefelsäure oxydiert und diese dann wie üblich bestimmt werden.

Die massanalytische Bestimmung beruht auf der Oxydation des Schwefeldioxyds durch Jod oder Permanganat zu Schwefelsäure unter gleichzeitiger Bildung von Jodwasserstoff. Um eine Reduktion von Schwefeldioxyd durch HJ zu vermeiden, die in Lösungen von mehr als 0,04 % Gehalt eintritt, wird zu einer abgemessenen Menge Jodlösung soviel schweflige Säure (gemessene Menge) zugegeben, daß eben Entfärbung eintritt, und dann unter Zusatz von Stärkelösung mit der gleichen Jodlösung auf eintretende Blaufärbung (Jodstärke) zurücktitriert (Bunsen[1238]), Volhard[1239]), Ferguson[1239a]), Ruff, Jeroch[1239b])).

Bei der Titration der freien Säure mit Alkali ist zu beachten, daß der Farbenumschlag bei Methylorange mit Beendigung der Bildung des sauren Salzes, bei Phenolphtaleïn mit vollständiger Neutralisation auftritt. (S. Neutralisationskurve S. 381).

Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxyds. Das verflüssigte Gas findet Anwendung bei der Erzeugung von Eis nach Pictets Verfahren und zum Auslaugen von Fetten und Ölen; bei der Raffination von Mineralölen spielt es neuerdings eine wichtige Rolle (Edeleanu-

verfahren). An Wichtigkeit werden diese mehr physikalischen Vorgänge von den rein chemischen übertroffen, die zudem außerordentlich vielseitig sind. An erster Stelle steht nach Wichtigkeit und Menge der verarbeiteten Substanz die Verwendung des Schwefeldioxyds in der Schwefelsäureindustrie zur Darstellung von Schwefeltrioxyd, Vitriolöl und englischer Schwefelsäure. Von großer Bedeutung ist ebenfalls die Benutzung der schwefligen Säure in Form von Calciumbisulfit bei der Herstellung von Kochlaugen in der Sulfitzellstofffabrikation (Erzeugung von Papier aus Holz). Weiter kommt noch die Verwendung des Schwefeldioxyds im Hüttenwesen (bei chemischen und metallurgischen Vorgängen) als Reduktionsmittel in Betracht, so bei der Selen-, Tellur- und Goldgewinnung, sowie bei der Extraktion von Kupfer und anderen Metallen aus gerösteten Schwefelkiesabbränden; ferner zum Aufschließen von Alaunschiefer behufs Alaunfabrikation und zur Darstellung von Glaubersalz aus Kochsalz. Eine Reihe von schwefligsauren Salzen wird ebenfalls mit Hilfe von schwefliger Säure dargestellt. Schließlich sei noch erwähnt die Verwendung des Schwefeldioxyds bei Verarbeitung von Produkten der organisierten Natur, zur Desinfektion, zur Konservierung von Nahrungsmitteln, zur Saturation des Zuckersafts, in der Bleicherei und zur Extraktion von Knochen [1240]).

Das flüssige Schwefeldioxyd läßt sich nach Schmitt [1240a]) in vielen Fällen vorteilhaft durch die von Plauson vorgeschlagene Lösung von SO_2 in Aceton ersetzen, die ein großes Lösungsvermögen für ungesättigte und harzartige organische Stoffe besitzt, ohne daß eine Kühlung unter 0^0 erforderlich ist. Die Lösung absorbiert Gase in großer Menge und eignet sich für Extraktion von Steinkohle, Braunkohle und Torf, ferner auch zur selektiven Extraktion und Absorption von festen oder flüssigen Gemischen von Kohlenwasserstoffen, besonders der Olefin-Reihe und organischen Verbindungen, sowie zur Raffinierung von Ölen.

Salze der schwefligen Säure.

Die schweflige Säure bildet 2 Reihen von Salzen, **Normale Sulfite** R_2SO_3, in denen beide Wasserstoffatome durch Metall vertreten sind, und halb gesättigte oder saure, bei denen nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt ist, $RHSO_3$, Bisulfite, besser **Hydrosulfite,** nicht zu verwechseln mit den früher als Hydrosulfite bezeichneten Hyposulfiten. Indem 2 Molekeln Hydrosulfit Wasser abspalten

$$2\,M^IHSO_3 - H_2O = M_2{}^IS_2O_5\,,$$

entstehen die **Pyrosulfite,** von denen mehrere wasserfrei bekannt sind, während sie in Lösung wieder zu Hydrosulfit zerfallen. Außerdem gibt es basische Salze, die bei der geringen Stärke der 2. Dissoziationsstufe dieser Säure auch bei starken Kationen auftreten. Da die Säure erheblich stärker als Kohlensäure ist, so entstehen die Sulfite außer durch Neutralisation mit Metalloxyden und Hydroxyden auch durch Austreibung der Kohlensäure aus den Carbonaten. Die meisten Salze der schwefligen Säure mit Ausnahme der Alkalisalze sind ziemlich schwer löslich. Infolgedessen ist es möglich, durch Umsetzung eines Metallsalzes mit einem Alkalisulfit das betreffende Sulfit auszufällen und auf diesem Wege darzustellen. Erhitzt man die Lösung eines Trithionats oder Tetrathionats mit überschüssigem Alkali, so zerfallen

diese Salze in das entsprechende Thiosulfat und Sulfit, ohne daß dabei Sulfat gebildet wird. Außerdem lassen sich die Sulfite durch Erhitzen der Carbonate der alkalischen Erden im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 130° in Gegenwart von Schwefel darstellen.

Physikalische Eigenschaften. Von den neutralen Sulfiten sind nur die Alkalisulfite leicht löslich und zeigen alkalische Reaktion, d. h. sie sind in Lösung weitgehend hydrolytisch gespalten. Von den Bisulfiten dagegen sind auch die der alkalischen Erden und des Magnesiums leicht löslich und reagieren neutral oder schwach sauer. Die Löslichkeitsverhältnisse der schwerlöslichen Sulfite sind noch nicht sehr eingehend studiert. Genauer bekannt sind die Löslichkeiten der folgenden Salze:

Salz	%	t°C	Autor
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ stabil .	20,18	18,2°	Hartley und Barrett[1241])
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ instabil	23,04	23,5°	
$CaSO_3$	0,167	15°	Robart[1242])
Tl_2SO_3	3,24	15,5°	Seubert und Elten[1243])
$BaSO_3$	0,01974	20°	Rogowicz[1243b])
	0,00177	80°	

Die Gleichgewichte der Sulfite und Pyrosulfite des Natriums und Kaliums in einem großen Temperaturbereich haben Förster, Brosche und Norberg-Schulz[1243a]) bestimmt; dabei wurde die Existenz folgender Salze sichergestellt: Na_2SO_3, $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$, $Na_2S_2O_5$, $Na_2S_2O_5 \cdot 6H_2O$, $Na_2S_2O_5 \cdot 7H_2O$, K_2SO_3, $K_2S_2O_5$, $K_2S_2O_5 \cdot 4\,KHSO_3$. Die in der Literatur verzeichneten Hydrate von K_2SO_3, sowie das Hydrat $Na_2SO_3 \cdot 10\,H_2O$ und die Bisulfite $NaHSO_3$ und $KHSO_3$ existieren nicht. Die wasserfreien Salze sind bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig und die Pyrosulfite geben kein SO_2 ab. In Lösung sind die Pyrosulfite weitgehend zu Bisulfiten hydratisiert und mit diesen im Gleichgewicht:

$$S_2O_5'' + H_2O \rightleftarrows 2\,HSO_3'.$$

Die meisten Salze enthalten Kristallwasser und sind nur schwierig ohne Zersetzung davon zu befreien.

Neutrale Sulfite kristallisieren zu Doppelsalzen zusammen, wobei sich ein Alkalisulfit mit dem Sulfit eines Schwermetalls (Fe, Ni, Co, Mn, sowie Zn und Cd und anderen) verbindet; auch diese Salze existieren z. T. mit, z. T. ohne Kristallwasser. Über die Lichtabsorption neutraler und saurer Sulfite siehe Schaefer[1063a]) (s. S. 374).

Chemisches Verhalten. Die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure ist auch ihren Salzen eigentümlich, wobei sie in der Regel zu Sulfaten oxydiert werden. In den Lösungen der Sulfite wird die schweflige Säure durch stärkere Säuren verdrängt und entweicht unter Aufbrausen, wenn ihre Löslichkeit stark überschritten wird.

Unter Ausfallen unlöslicher Sulfite finden Umsetzungen zwischen Alkalisulfiten und löslichen Salzen anderer Metalle statt, wobei sich häufig basische Salze bilden[1244]).

Die Zersetzung von Sulfiten in der Hitze ist neuerdings von Förster und Kubel[1864]) (daselbst ältere Literatur) an einigen Beispielen näher untersucht worden. Bei $CaSO_3$ und Na_2SO_3 verläuft bei 650 bzw. 600° in der Hauptsache die Reaktion

$$4\,Me_2SO_3 \rightleftarrows 3\,Me_2SO_4 + Me_2S \quad (1)$$

weitgehend nach rechts; von etwa 900⁰ aber tritt der Zerfall

$$Me_2SO_3 \rightarrow Me_2O + SO_2$$

ein, so daß (1) nach links verschoben und Sulfat und Sulfid aufgezehrt werden; dies erfolgt beim $CaSO_3$ bei 1000⁰ in kurzer Zeit praktisch vollständig, bei Na_2SO_3 aber auch bei 1200⁰ nach 2 Stunden nicht völlig.

$MgSO_3$ beginnt bereits bei 300⁰ zu zerfallen; zuerst bilden sich Sulfat und Thiosulfat; daneben und besonders bei erhöhter Temperatur erfolgt der Zerfall $MgSO_3 \rightarrow MgO + SO_2$, doch treten daneben erhebliche Mengen von Sulfat und Schwefel auf.

Komplexbildung. Die schweflige Säure zeigt in hohem Maße Neigung zur Bildung von Komplexverbindungen, die darin zum Ausdruck kommt, daß wenig lösliche Metallsulfite sich in überschüssigen Alkalisulfiten lösen und daß in diesen Lösungen die Reaktionen der Metalle mehr oder weniger verdeckt sind. Der Grad der Komplexität ist bei den verschiedenen Metallen recht wechselnd. Es sind von zahlreichen Elementen, z. B. von Fe^{II}, Zn, Mn^{II}, Ni^{II}, Cd, Co^{II}, Co^{III}, Cu^{I}, Ag, Hg^{II}, Pt, Os usw. derartige Komplexsulfite dargestellt worden, die bei den einzelnen Metallen besprochen werden. Vgl. für Cu^{I} dieses Handbuch II, 1, S. 556, für Ag II, 1 S. 714, für Zn II, 2, S. 395, für Cd II, 2, S. 504, für Hg^{II} II, 2, S. 661, für VO^{II} III, 3, S. 729, für UO^{II} IV, 1,2, S. 941, für Mn^{II} IV, 2, S. 729.

Schwefeltrioxyd, SO_3.

(Schwefelsäureanhydrid.)

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Sulfaten oder Pyrosulfaten.

Die Möglichkeit dieser Darstellung hängt davon ab, daß die Temperatur, bei der SO_3 in ausreichendem Maße abgespalten wird, nicht so hoch ist, um bereits eine wesentliche Dissoziation in Schwefeldioxyd und Sauerstoff hervorzurufen. Unter den Sulfaten ist Ferrisulfat das einzige, das diesen Anforderungen genügt, während bei den Pyrosulfaten im allgemeinen die Dissoziationsspannung des Schwefeltrioxyds bei genügend tiefen Temperaturen noch eine für die ausgiebige Abtrennung dieses Stoffes hinreichende Größe besitzt. Zur Darstellung aus Pyrosulfaten wird gewöhnlich Natriumpyrosulfat benutzt, das nach verschiedenen Verfahren auf SO_3 verarbeitet wird. Für die fabrikmäßige Herstellung kommen heutzutage diese Verfahren nicht mehr in Betracht, da sie durch das Kontaktverfahren verdrängt worden sind.

Für Laboratoriumszwecke kann Schwefeltrioxyd auch durch Destillation rauchender Schwefelsäure gewonnen werden, wobei darauf zu achten ist, daß im späteren Verlaufe des Vorgangs eine Mischung von Schwefelsäure und Trioxyd übergeht. Zur vollkommenen Reinigung muß das nach verschiedenen Verfahren erhaltene Schwefeltrioxyd noch einer wiederholten Destillation unterworfen werden. Schließlich wird es in einer knieförmig gebogenen Glasröhre mehrere Stunden über Phosphorpentoxyd erhitzt, um es von dem letzten Rest von Hydrat zu befreien. Zuletzt wird das flüssige Trioxyd von dem festen Rückstand abgegossen (Weber[1217]),[1283])).

2. Durch Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefeldioxyd.

Dies Verfahren, das von Briner und Wroszynski[1289]) entwickelt worden ist, verläuft unter Entbindung von Stickstoff.

3. Durch Einwirkung von Ozon auf Schwefeldioxyd kann man nach der Formel

$$3SO_2 + O_3 \rightarrow 3SO_3$$

fast quantitativ Schwefeltrioxyd erhalten, wenn die Temperatur 46^0 nicht überschreitet, wie Riesenfeld[1289a]) gefunden hat. Das Ozon wird im Ozonisator hergestellt.

4. Quecksilberquarzlampen, die bei einem geringen Quecksilberdampfdruck Licht von nur geringer Intensität aussenden, eignen sich als Erzeuger einer ultravioletten Strahlung, unter deren Einfluß bei 300^0 eine Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd nach dem Massenwirkungsgesetz erfolgt. Die ultraviolette Strahlung hat also hier einen katalytischen Einfluß. Dieses Verfahren ist von Kühne, Coehn und Becker[1290]) u. a. patentmäßig verwertet worden.

5. Darstellung von Schwefeltrioxyd nach dem Kontaktverfahren.

Geschichte. Die Beschleunigung von Reaktionen durch die katalytische Wirkung sogenannter „Kontaktsubstanzen" ist schon vor bereits mehr als hundert Jahren entdeckt worden, und zwar am Platin, das als der charakteristischste Vertreter der mit dieser eigenartigen Fähigkeit begabten Stoffe anzusehen ist. Dieser von Davy im Jahre 1817 gemachten Entdeckung folgte bereits drei Jahre später die weitere, daß diese Fähigkeit des Platins im fein verteilten Zustande ganz bedeutend gesteigert wird.

Die der Fabrikation von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff sehr hinderliche Tatsache, daß diese Reaktion auch bei höheren Temperaturen zu langsam vor sich geht, um sich technisch verwerten zu lassen, veranlaßte den englischen Fabrikanten Phillips, die katalysierende Kraft des Platins zu benutzen, um die Geschwindigkeit der Umsetzung bis zu einem technisch verwertbaren Grade zu erhöhen. Er nahm im Jahre 1831 ein Patent auf dieses Verfahren in der ausgesprochenen Absicht, hierdurch das teure Bleikammerverfahren zu ersetzen. Obwohl nun bald darauf Magnus[1291]) und Döbereiner[1292]) durch Laboratoriumsversuche die Brauchbarkeit dieses Verfahrens erwiesen, sollte es doch eine Reihe von Jahrzehnten dauern, bis die günstigsten Bedingungen für die Reaktion experimentell ermittelt, theoretisch erklärt, und die praktischen Hindernisse so weit überwunden wurden, daß eine fabrikmäßige Herstellung des Schwefeltrioxyds auf diesem Wege in Angriff genommen werden konnte. Eine ganze Reihe von Arbeiten und Patenten, die sich mit dem gleichen Gegenstande befassen, führten zunächst in keinem Falle bis zu einer fabrikmäßigen Darstellung. An manchen dieser Arbeiten ist der Versuch, das Platin durch andere Kontaktsubstanzen, wie Glasstücke (Magnus[1291])), Bimstein mit Mangansuperoxyd (Laming, Patent (1848)), Sand mit Eisenoxyd (Blondeau[1293])), Chromoxyd, Kupferoxyd (Wöhler und Mahla[1294])) zu ersetzen, interessant. Mit allen diesen Katalysatoren war es möglich, Schwefeltrioxyd darzustellen. Trotzdem gelang es erst in den 70er Jahren, auf diese Weise Schwefeltrioxyd fabrikmäßig herzustellen, und zwar nach dem Winklerschen[1295]) Verfahren, bei dem zunächst durch starke Erhitzung konzentrierte Schwefelsäure in Schwefeldioxyd Sauerstoff und Wasser zerlegt wird, worauf dann bei dunkler Rotglut durch Platinkatalyse eine Wiedervereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd erfolgt. Der erste Teil dieses Verfahrens stellte sich bald

als zu kostspielig heraus, weshalb Winkler im Jahre 1878 dazu überging, von Röstgasen auszugehen. Die höchste Wirtschaftlichkeit wurde jedoch bei diesem Vorgange nicht erzielt, da die Errungenschaften der theoretischen Chemie, welche gerade in diesem Falle außerordentlich nutzbringend hätten verwendet werden können (vgl. unten), zunächst vollkommen unbeachtet geblieben waren. Wäre dies nicht geschehen, so hätten nicht falsche Ansichten, wie die von der Notwendigkeit der Zusammensetzung der Gase in stöchiometrischem Verhältnisse, von dem Einflusse des Drucks und der Verdünnung durch indifferente Gase, sowie über die günstigste Reaktionstemperatur so lange Zeit hindurch den Ausbau dieses Verfahrens hintanhalten können. Viele Fabriken, die sich mit der Umsetzung des Kontaktverfahrens in die Praxis befaßten, hielten ihre Methode geheim, so daß man über die leitenden Gesichtspunkte nichts erfuhr; es ist jedoch unzweifelhaft, daß bei der früher weit verbreiteten Abneigung der Chemiker gegenüber der physikalischen Chemie den Prinzipien dieses Wissenszweiges kein maßgebender Einfluß bei der Ausarbeitung des Kontaktverfahrens eingeräumt worden ist.

Dies wurde erst anders, als Knietsch an der Badischen Anilin- und Sodafabrik in großzügiger Weise die Bearbeitung des Problems in Angriff nahm.

Das Endprodukt, das mittels des Kontaktverfahrens erzielt werden sollte, war lange Zeit hindurch Schwefelsäure, woraus sich ein Wettbewerb mit dem Bleikammerverfahren ergab, da für das zunächst erzeugte Schwefeltrioxyd keine ausreichende Verwendung vorhanden war, und der geringe Bedarf der Technik an „Oleum" von den Starckschen Fabriken durch Verarbeitung von Vitriolschiefer (s. S. 404) gedeckt wurde. Erst als der Bedarf der organischen chemischen Industrie an rauchender Schwefelsäure so groß wurde, daß die vorhandenen Anlagen den Anforderungen nicht mehr genügten, strebte man danach, durch das Kontaktverfahren anstatt gewöhnliche Schwefelsäure rauchende Schwefelsäure herzustellen, und erst hiermit waren die äußeren Bedingungen für eine lebensfähige Entwicklung dieses Industriezweiges gegeben, der später einen solchen Umfang annahm, daß er sogar die alte Bleikammerindustrie in bedeutendem Umfange zu verdrängen, d. h. auch gewöhnliche Schwefelsäure konkurrenzfähig herzustellen vermochte.

Theorie der Schwefeltrioxydbildung.

Darüber, ob ein Vorgang wie die Bildung des gasförmigen Schwefeltrioxyd dem Gesetze der chemischen Massenwirkung unterworfen ist, kann a priori nichts ausgesagt werden. Voraussetzung dafür ist, daß die an der Reaktion beteiligten Gase den einfachen Gasgesetzen gehorchen. Ohne diese Kenntnis kann man nur sagen, daß es für jede Temperatur einen Gleichgewichtszustand geben muß, dessen Verschiebung mit der Temperatur man qualitativ angeben kann, wenn man das Vorzeichen der mit der Reaktion verbundenen Wärmetönung kennt.

Wird die Gültigkeit der Gasgesetze in dem zu betrachtenden Temperaturbereich vorausgesetzt, so gilt für die Reaktion

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

die Gleichung

$$K_p = \frac{p^2_{SO_2} \cdot p_{O_2}}{p^2_{SO_3}} \quad \text{oder} \quad K_c = \frac{c^2_{SO_2} \cdot c_{O_2}}{c^2_{SO_3}}\ ,$$

je nachdem man mit Partialdrucken oder Konzentrationen rechnet. Die Beziehung zwischen beiden Gleichgewichtskonstanten ist

$$K_p RT = K_c.$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist dann durch van't Hoffs Reaktionsisochore gegeben:

$$RT^2 \frac{d \ln K_c}{dT} = q = RT^2 \frac{d \ln K_p}{dtT} - RT,$$

in der q die Wärmetönung des Vorganges bedeutet. Diese beträgt für den Vorgang $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3 + 2 \times 22{,}6$ kcal, so daß also $d\ln K/dT$ stark positiv sein, d. h. das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zuungunsten des SO_3 verschoben werden muß.

Formt man den Ausdruck für die Gleichgewichtskonstante in der folgenden Weise um:

$$\sqrt{\frac{K_p}{p_{O_2}}} = \frac{p_{SO_2}}{p_{SO_3}},$$

so lassen sich ohne weiteres die folgenden Schlußfolgerungen daraus entnehmen:

1. Bei konstanter Konzentration oder konstantem Partialdruck des Sauerstoffs und konstanter Temperatur ist das Gleichgewichtsverhältnis der Konzentrationen oder Partialdrucke des Schwefeldioxyds und des Trioxyds konstant.

2. Wird der Partialdruck des Sauerstoffs vergrößert, so verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten des Schwefeltrioxyds.

3. Bei großem Überschuß von Sauerstoff ist das Verhältnis $p_{SO_2} : p_{SO_3}$ im Gleichgewicht unabhängig von den ursprünglich vorhandenen Mengen Dioxyd und Trioxyd.

4. Bei Verdünnung des Gasgemisches mit einem indifferenten Gase verschiebt sich das Gleichgewicht zuungunsten des Trioxyds.

5. Bei Verdünnung mit Luft überwiegt der Einfluß des Sauerstoffs den des Stickstoffs, so daß im ganzen eine Vergrößerung der Trioxydmenge sich ergibt.

6. Bei gleichen Konzentrationsverhältnissen bewirkt eine Drucksteigerung eine Zunahme der Trioxydmenge.

Diese theoretischen Schlüsse werden veranschaulicht und bestätigt durch drei die Ausbeute an Trioxyd behandelnde Tabellen, die Bodenstein und Pohl[1296]) am Schluß einer noch näher zu besprechenden Arbeit geben. Die erste Tabelle enthält die prozentische Ausbeute an Trioxyd aus einer Gasmischung, in der Schwefeldioxyd und Sauerstoff in stöchiometrischen Verhältnissen vorhanden sind, wobei das Gemisch mit wechselnden Mengen Stickstoff verdünnt wird. Neben dem großen Temperatureinfluß kommt die schädliche Wirkung eines indifferenten Gases deutlich zum Ausdruck.

Die zweite Tabelle ist für wechselnde Mengenverhältnisse von Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei Abwesenheit indifferenten Gases berechnet und zeigt den die Bildung von Trioxyd begünstigenden Einfluß eines Sauer-

stoffüberschusses. Außerdem ist daraus zu ersehen, daß je tiefer die Temperatur ist, um so geringer der Einfluß des Mengenverhältnisses auf die Ausbeute ist.

Die dritte Tabelle endlich zeigt den für die Praxis wichtigen Fall der Verdünnung des Reaktionsgemisches mit Luft. Der schädliche Einfluß des Stickstoffs und der günstige des Sauerstoffs wirken hier einander entgegen mit dem Ergebnisse, daß der Einfluß des Sauerstoffs den des Stickstoffs überwiegt.

Ausbeute an SO_3 in Proz. bei einem stöchiometrischen Gemisch in Verdünnung mit Stickstoff.

N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
0	66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
79,00	14,00	7,00	96,3	84,7	62,2	35,2	18,3	8,2
84,85	10,10	5,05	95,7	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
89,50	7,00	3,50	95,2	81,2	55,5	28,5	12,9	6,0
97,00	2,00	1,00	92,7	73,2	43,0	18,4	7,5	3,3

Ausbeute an SO_3 in Proz. bei Gemischen von SO_2 und O_2 ohne N_2.

SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
66,67	33,33	98,1	91,3	76,3	51,5	30,1	16,0
33,33	66,67	99,7	97,3	88,5	66,6	40,4	22,0
14,00	86,00	99,8	97,9	90,3	69,8	43,9	24,4
7,00	93,00	99,8	98,1	90,5	70,7	44,9	25,3
2,00	98,00	99,8	98,2	90,8	71,2	45,5	25,6

Ausbeute an SO_3 in Proz.; Röstgase in Verdünnung mit Luft.

Proz. Luft	N_2	SO_2	O_2	400°	500°	600°	700°	800°	900°
0	84,85	10,10	5,05	96,2	83,2	59,1	31,9	15,0	7,0
1,444	83,00	7,00	10,00	99,3	93,4	73,3	42,5	20,5	9,8
2,194	81,40	4,00	14,60	99,4	94,9	78,3	48,1	24,2	11,7
3,944	80,00	2,00	18,00	99,5	95,6	80,5	51,3	26,3	12,9

Zu den Eigentümlichkeiten katalytisch beschleunigter Vorgänge gehört es, daß das Gleichgewicht durch die Kontaktsubstanzen nicht verschoben wird. Deren Einfluß besteht lediglich in einer Beschleunigung der Reaktion. Eine solche Beschleunigung kann aber nur dann ohne Verschiebung des Gleichgewichts eintreten, wenn zugleich die Geschwindigkeit der entgegengesetzten Reaktion in genau dem gleichen Maße vergrößert wird. Diese von Ostwald herrührende Überlegung ist auch an der hier vorliegenden Reaktion geprüft und bestätigt worden. Es hat sich bei allen Untersuchungen gezeigt, daß die Einstellung des Gleichgewichts bei verschiedenen Katalysatoren zwar mit verschiedener Geschwindigkeit, aber stets auf genau den gleichen Wert der Konstanten K erfolgte.

Experimentelle Untersuchungen über die Bildung von SO_3.

Angeregt durch den Erfolg der Untersuchung von Knietsch haben es noch mehrere andere Forscher unternommen, die Gleichgewichtsverhältnisse bei der Trioxydbildung zu studieren. Bei diesen Untersuchungen wurden zwei Verfahren benutzt: erstens das dynamische, das auch Knietsch angewendet hatte, wobei ein Gasstrom von bekannter Zusammensetzung den auf eine bestimmte konstante Temperatur erhitzten und mit einem Katalysator beschickten Reaktionsraum in so langsamem Strome durchfloß, daß das Gleichgewicht sicher erreicht wurde; zweitens das statische, wobei das Gasgemisch dauernd in Berührung mit dem Kontaktkörper sich in dem auf konstante Temperatur erhitzten Gasraume befand, und die infolge der Reaktion eingetretene Volumenänderung gemessen wurde. Nach den sehr genauen Untersuchungen Bodensteins scheint die Strömungsmethode der anderen in diesem Falle wenigstens bedeutend überlegen zu sein. Zu erwähnen sind hier die Untersuchungen von Knietsch [1297]), Bodländer und v. Köppen [1298]) Lunge und Reinhard [1299]), Küster [1300]), Lucas [1301]) und schließlich Bodenstein und Pohl [1302]).

Nach den Ergebnissen von Bodenstein und Pohl sind die in den älteren Arbeiten bestimmten Gleichgewichtskonstanten, wenn sie auch zum Teil untereinander eine gewisse Übereinstimmung zeigen und die Temperaturabhängigkeit einigermaßen richtig wiedergeben, mit erheblichen Fehlern behaftet, für die eine Erklärung zu geben, bisher nicht gelungen ist. Endgültig erledigt wurde die Frage nach der Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes für die Trioxydbildung und die Bestimmung des Wertes der Gleichgewichtskonstanten über ein großes Temperaturbereich erst durch die Arbeit von Bodenstein und Pohl [1302]). Ein Gasgemisch bekannter Zusammensetzung wurde in langsamem Strome durch ein in einem elektrischen Ofen, dessen Temperatur konstant gehalten und mit einem Thermoelement aus Platin—Platin-Rhodium genau gemessen wurde, befindliches, mit Platinschwamm als Katalysator gefülltes Quarzrohr hindurchgeleitet und nach dem Austritt analysiert. Die Erreichung des Gleichgewichts war dadurch gewährleistet, daß die Resultate sowohl bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit als auch bei entgegengesetzter Reaktionsrichtung sehr gut übereinstimmten. Die Konstante K_c wurde im Temperaturbereich von etwa 500—900° C bestimmt. Jeder Bestimmung lagen eine ganze Reihe von Einzelbestimmungen, die meist in sich auf wenige Prozente übereinstimmten, zugrunde. Als Mittelwerte ergaben sich:

$t^0 C$	528°	579°	627°	680°
K_c	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$	$7{,}66 \cdot 10^{-5}$	$3{,}16 \cdot 10^{-4}$	$1{,}12 \cdot 10^{-3}$

$t^0 C$	727°	789°	832°	897°
K_c	$3{,}54 \cdot 10^{-3}$	$1{,}26 \cdot 10^{-2}$	$2{,}80 \cdot 10^{-2}$	$8{,}16 \cdot 10^{-2}$

Diese Zahlen wurden dazu benutzt, um die Wärmetönung q der Reaktion $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SO_3$ vermittelst der integrierten van't Hoffschen Gleichung

für die Abhängigkeit der Wärmetönung von dem Temperaturkoeffizienten der Gleichgewichtskonstanten zu berechnen:

t^0C	528^0	579^0	627^0	680^0	727^0	789^0	832^0	897^0
q cal	21300	22500	21800	21500	21700	21700	21100	
Mittelwerte	21900			21700			21500	

Werden die Zahlen mit einem Temperaturkoeffizienten der Reaktionswärme von 2 cal/Grad auf Zimmertemperatur umgerechnet, so ergibt sich q = 23100 cal/Mol, während Berthelot für diese Gasreaktion den Betrag von 22600 cal fand, also eine recht gute Übereinstimmung. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Reaktionswärme und den Molarwärmen von SO_2 und O_2 berechnen Bodenstein und Pohl die Molarwärme des gasförmigen SO_3 bei konstantem Volum zu $c_{SO_3} = 4{,}5 + 0{,}016\,T$, was mit ähnlichen Werten übereinstimmt. Die Übereinstimmung aller dieser Ergebnisse ist ein Beweis für die Zuverlässigkeit der Messungen.

Lunge und Reinhard[1299]), deren Ergebnisse mit den soeben besprochenen übereinstimmen, arbeiteten mit Eisenoxyd, das als Kontaktsubstanz bei bedeutend höheren Temperaturen als Platin seine volle Wirksamkeit entfaltet, während bei tieferen Temperatnren mit Eisenoxyd das Gleichgewicht überhaupt nicht erreicht wird.

Die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Schwefeltrioxydbildung in gasförmigem Zustande kann außer durch unmittelbare Messung des Gleichgewichtszustandes zwischen den gasförmigen Komponenten auch in der Weise erfolgen, daß man die Dissoziationsspannung eines auf eine bestimmte Temperatur erhitzten Sulfats und die Zusammensetzung des Inhalts eines abgeschlossenen Gasraumes bestimmt. Man kann aber auch hierbei die dynamische Methode anwenden, indem man einen Strom indifferenten Gases über ein Sulfat hinwegleitet, das auf einer genau bekannten Temperatur gehalten wird, und das entstandene Gasgemisch analysiert. Das geeignetste Sulfat, das auch in der Technik bei der Fabrikation von SO_3 nach der Kontaktmethode benutzt wird, ist das Ferrisulfat, da es von allen Sulfaten, an denen Tensionsmessungen ausgeführt sind, den höchsten Dampfdruck besitzt. L. und P. Wöhler und Plüddemann[1303]) arbeiteten mit der statischen, Keppeler und D'Ans[1304]) mit der dynamischen Methode, jedoch waren ihre Ergebnisse in keiner Weise miteinander vereinbar. Beide Arbeiten waren in dem Temperaturgebiet von etwa 500^0—700^0 angestellt und mit allen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt. Eine, wenn auch nicht vollkommene, Aufklärung brachte eine Untersuchung von Bodenstein und Suzuki[1305]), die bei der Wiederholung beider Versuchsreihen deren Ergebnisse bestätigten. Es konnte aber nur eine der beiden Methoden die richtigen Werte liefern. Bei der dynamischen Methode läßt sich die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten zwischen SO_3, SO_2 und O_2 ohne weiteres aus den Analysenergebnissen bewerkstelligen, bei der statischen Methode jedoch muß erst auf besonderem Wege die Zusammensetzung des Gasgemisches im Gleichgewichtszustand ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wurde der auf erhöhter Temperatur gehaltene Gasraum in zwei durch eine kurze, enge Kapillare getrennte Räume geteilt, von denen der eine das Ferrisulfat enthielt. Nach Herstellung

des am Manometer beobachteten Gleichgewichtszustandes wurde der katalysatorfreie Raum abgeschmolzen und sein Inhalt der Analyse unterworfen. Während nun die Gleichgewichtskonstanten nach der dynamischen Methode viel zu groß ausfielen, stimmten die statisch gewonnenen gut mit den von Bodenstein und Pohl ermittelten Werten überein. Die Entscheidung fiel demnach zugunsten der Ergebnisse von Wöhler und Plüddemann. Eine sichere Erklärung aber, weshalb die Untersuchung von Keppeler und D'Ans unrichtige Resultate liefert, konnte nicht gegeben werden. Obwohl verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten keine Unterschiede erkennen ließen, muß doch angenommen werden, daß infolge der Langsamkeit, mit der sich der Endwert der Tension des Salzes einstellt, der Gleichgewichtszustand sowohl bei den Versuchen von Keppeler und D'Ans wie bei den nach der gleichen Methode ausgeführten von Bodenstein und Suzuki nicht erreicht worden ist.

Als Beispiel dafür, in welcher Weise die Gesamttension eines Sulfats sich mit der Temperatur ändert, folgen hier die Ergebnisse der Messungen von Wöhler und Plüddemann und von Bodenstein und Suzuki:

Autor	L. u. P.				B. u. S.	L. u. P.	
t° C p mm	553° 23	570° 33	592° 45	614° 70	634° 113	636° 98,2	650° 149	660° 182

Autor	B. u. S.			L. u. P.		
t° C p mm	675° 221,3	680° 251,8	286	690° 401	699° 560	707° 715

Weitere Beispiele von Tensionsbestimmungen an Sulfaten sind die ebenfalls von Wöhler und Plüddemann und von Wöhler und Grünzweig[1306]) an Aluminiumsulfat, Kupfersulfat und Zinksulfat ausgeführten Messungen, ferner die an Ferrisulfat angestellten von Grünzweig[1307]) und Reinders und Goudriaan[1308]) sowie die von Marchal[1629]) (siehe S. 488ff.).

Kontaktstoffe. Wenn auch das Platin als der geeignetste Katalysator für den Vorgang der Schwefeltrioxydbildung anzusehen ist, da seine Wirksamkeit bereits bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen und entsprechend größerer Ausbeute an Trioxyd eine sehr kräftige ist, so ist es doch nicht der einzige, ja nicht einmal der einzige technisch brauchbare Stoff, wie bereits aus der Verwendung von Eisenoxyd zu ersehen ist. Man kann vielmehr behaupten, daß fast jeder indifferente Körper, der eine genügend große Oberfläche und Widerstandsfähigkeit gegen höhere Temperaturen besitzt, mehr oder weniger katalytische Wirkungen auszuüben imstande ist. Gute Katalysatoren sind: Nickel- und Kobaltsulfat, Vanadinsäure, auch Wolframsäure und Molybdänsäure sowie Mischungen dieser drei Säuren, die Oxyde oder Sulfate des Silbers, Kupfers, Mangans, Chroms (am wenigsten des Urans). Auch die Oxyde der seltenen Erden wie einer Anzahl anderer seltener Elemente üben katalytische Wirkung aus (Krauß u. Müller v. Berneck[1309]); ferner Wöhler, Plüddemann und L. Wöhler[1310])).

Die katalytische Wirkung des Eisenoxyds bei der Bildung von Schwefeltrioxyd ist stets als eine chemische aufgefaßt worden. Die einfachste Er-

klärung dieses Vorganges ist wohl die, wonach bei höherer Temperatur das Eisenoxyd sich mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Ferrisulfat verbindet, das in bezug auf Schwefeltrioxyd bei jeder Temperatur eine bestimmte Dissoziationsspannung besitzt. Eine andere Erklärung beruht auf der reduzierenden Wirkung, die Schwefeldioxyd auf Eisenoxyd ausübt, wobei sich Schwefeltrioxyd bildet, während der gleichzeitig anwesende Sauerstoff die niedere Oxydationsstufe des Eisens wieder in die höhere überführt. Diese Annahme hat wenig Wahrscheinlichkeit für sich, da sie die sicher eintretende Bildung von Ferrisulfat nicht berücksichtigt.

Lunge[1311]) hat deshalb in seiner Erklärung der katalytischen Wirkung des Eisenoxyds die beiden Reaktionsfolgen vereinigt, die nach ihm nebeneinander bestehen sollen:

1. a) $3Fe_2O_3 + SO_2 \rightarrow 2Fe_3O_4 + SO_3$
   b) $2Fe_3O_4 + O \rightarrow 3Fe_2O_3$
2. a) $Fe_2O_3 + 3SO_2 + 3O \rightarrow Fe_2(SO_4)_3$
   b) $Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3SO_3$.

Auch die katalytische Wirkung anderer Verbindungen von Metallen mit zwei Oxydationsstufen (wie Chrom, Kupfer usw.) deutet auf das Vorhandensein einer Zwischenreaktion als beschleunigendes Moment hin.

Von ganz anderem Standpunkt wurde lange Zeit hindurch das Verhalten des Platins als Katalysator angesehen, da man ihm bei den in Betracht kommenden Temperaturen die Fähigkeit der Oxydbildung nicht zutraute. Erst als durch Versuche von Mond, Ramsay und Shields[1312]) die Existenz eines Platinoxyds wahrscheinlich gemacht worden war, und Engler und Wöhler[1313]) den Nachweis der Bildung eines Platinperoxyds im Platinmohr, das als Sauerstoffüberträger wirkt, erbracht hatten, verschaffte sich die Ansicht, daß die katalytische Wirkung des Platins auf Zwischenreaktionen beruhe, mehr und mehr Geltung. Nach einer späteren Untersuchung von Wöhler[1314]) ist es nicht notwendig, Platinperoxyd als Sauerstoffüberträger anzunehmen, da bereits das gewöhnliche Platinoxyd (PtO) eine genügend starke Oxydationskraft besitzt. Die katalytische Wirkung von Platinoxyd ist bei 130° bereits merklich und bei 400° sehr stark. Die Wirkungsfähigkeit des metallischen Platins (Platinschwarz) wird jedoch vom Platinoxyd nicht erreicht, so daß es nicht als erwiesen gelten kann, daß Platinoxyd beim Kontaktvorgang als Sauerstoffüberträger dient.

Für die Theorie der Platinkontaktwirkung ist eine Untersuchung von Wieland[1315]) von Bedeutung, in der die Veränderung, welche feuchtes Schwefeldioxyd beim Überleiten über Palladiumschwarz erleidet, untersucht wird. Es zeigte sich, daß in diesem Falle in Abwesenheit von Sauerstoff unter starker Wärmeentwicklung Schwefelsäure gebildet wird, so daß wahrscheinlich folgende Reaktionen stattfinden:

$$H_2SO_3 \rightarrow SO_3 + H_2; \quad SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

Diese Beobachtung befindet sich im Einklang mit der älteren, daß vollkommen trockenes Schwefeldioxyd nicht mit Sauerstoff reagiert. Es wäre hiernach der Kontaktvorgang so aufzufassen, daß zunächst die schweflige Säure dehydriert wird, während der Sauerstoff nur dazu dient, den erzeugten Wasserstoff zu beseitigen, also eine sekundäre Rolle spielt. Der gleiche Verlauf dieser Reaktion wird in wäßriger Lösung beobachtet.

Zusammenfassend ist über den Mechanismus der Kontaktwirkung zu sagen, daß es bisher nicht gelungen ist, diesen Vorgang mit Sicherheit aufzuklären. Aus Gleichgewichtsmessungen allein lassen sich überhaupt keine Schlüsse darauf ziehen. Aber auch alle anderen Versuche, die Frage zu klären, haben zu Ergebnissen geführt, die ebenso gut mit einer abwechselnden Oxydation und Reduktion des Kontaktkörpers, wie mit dem Verlaufe der Reaktion in einer adsorbierten Schicht in Einklang zu bringen sind. Die Frage ist also noch als eine offene anzusehen.

Ebenfalls als ungelöst anzusehen ist die Frage nach der Natur des Vorganges bei den sogenannten Vergiftungserscheinungen des Katalysators, wie sie z. B. durch Spuren von Arsen hervorgerufen werden, und die die katalytische Fähigkeit der Kontaktsubstanz in hohem Maße beeinträchtigen können. Während die meisten indifferenten Gase auf diese Reaktion keine andere Wirkung ausüben, als nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist, trifft dies für Wasserdampf nicht zu. Absolute Trockenheit ist hier ebenso schädlich als zu große Feuchtigkeit. Der günstigste Feuchtigkeitsgehalt wird erreicht, wenn die reagierenden Gase, bevor sie mit der Kontaktmasse in Berührung kommen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden (vgl. die Unteruchungen von Russell und Smith[1316]), Berl[1317]) und Küster[1300])).

Für die technische Herstellung des Schwefeltrioxyds sind die Vergiftungserscheinungen der Katalysatoren von großer Bedeutung und besonders die Verunreinigungen der technischen Röstgase mit Spuren von Arsen haben lange Zeit der technischen Durchführbarkeit des Kontaktverfahrens fast unüberwindliche Schwierigkeiten bereitet.

Reaktionsgeschwindigkeit. Nach der Gleichung für die Reaktion: $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$ und ihrer Bestätigung durch die Gleichgewichtsmessungen wäre zu erwarten, daß sich die Gleichung für die Geschwindigkeit der Umsetzung als von der dritten Ordnung ergeben würde. Die ersten Beobachtungen dieser Größe durch Knietsch[1251]), Bodenstein[1318]) sowie Bodländer und v. Köppen[1319]) bestätigten scheinbar diese Annahme. Die Untersuchung von Bodenstein und Fink[1320]), die unter Beobachtung aller notwendigen Vorsichtsmaßregeln mit besonders ausgearbeiteter Apparatur unter manometrischer Verfolgung des Reaktionsverlaufs ausgeführt wurde, hat jedoch gezeigt, daß die unter gewissen Bedingungen gefundene Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen und den für eine Reaktion der dritten Ordnung berechneten Werten eine zufällige ist. Der objektive Befund war vielmehr der folgende. Die Geschwindigkeit der Vereinigung ist von der Konzentration des Sauerstoffs — solange diese nicht sehr kleine Beträge erreicht — unabhängig, dagegen proportional der Konzentration des Schwefeldioxyds und umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Schwefeltrioxyds, d. h. es gilt die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{[2SO_2]}{[2SO_3]^{1/2}} = k \frac{a - x}{x^{1/2}}$$

Bei einem großen Überschuß von Schwefeldioxyd gilt dagegen:

$$\frac{dx}{dt} = k_b \frac{[O_2]}{[2SO_3]^{1/2}} = k_b \frac{b - x}{x^{1/2}}.$$

Um dieses eigentümliche Verhalten erklären zu können, macht Bodenstein folgende Annahmen: 1. Die zum Platin gelangten Gase reagieren dort mit sehr großer Geschwindigkeit. 2. Um jedoch dahin zu kommen, müssen sie durch eine Schicht von adsorbiertem SO_3 hindurchdiffundieren, was mit einer im Verhältnis zu der eigentlichen Geschwindigkeit der Reaktion sehr kleinen Geschwindigkeit vor sich geht. Maßgebend für den Verlauf ist aber die kleinste der in Betracht kommenden Geschwindigkeiten. Hieraus erklärt sich auch, warum fast durchweg die Konzentration des Schwefeldioxyds und nur bei großem Überschuß dieses Gases die des Sauerstoffs maßgebend für die Geschwindigkeit der Reaktion ist. Es diffundiert nämlich das Schwefeldioxyd viel langsamer als der Sauerstoff durch das adsorbierte Trioxyd und nur bei großem Überschuß von Dioxyd übertrifft es in dieser Hinsicht den Sauerstoff, woraus sich die wechselnde Abhängigkeit von der Konzentration dieser beiden Stoffe erklärt. Diese Erklärung trifft nicht nur qualitativ, sondern quantitativ so genau zu, daß sich das Konzentrationsverhältnis, bei dem die beiden Gase ihre Rollen tauschen, in guter Übereinstimmung mit den Messungen aus den beiden Geschwindigkeiten berechnen ließ.

Die Dicke der adsorbierten Schicht von SO_3 und damit die Verlangsamung der Reaktion wächst mit der Zunahme der Konzentration dieses Stoffes im Gasraume, also mit fortschreitender Reaktion, was ebenfalls in der Formel zum Ausdruck gelangt. Die Tatsache der Adsorption von SO_3 am Platin wurde dadurch nachgewiesen, daß die Abnahme des Druckes nach Beendigung des Versuches stets bis zu 10 mm größer war als die berechnete, doch ließen sich quantitative Bestimmungen der adsorbierten Menge nicht ausführen. Der Einfluß fremder Gase (CO_2, N_2) fügt sich gleichfalls in den Rahmen der Theorie.

Unter diesen Umständen ist es klar, daß man durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit Näheres über die Natur der katalytischen Reaktion nicht erfahren kann. Man bleibt also in bezug auf diesen Punkt auf Vermutungen angewiesen. Eine abwechselnde Oxydation und Reduktion des Platins kommt nach Wöhler[1321]) nicht in Frage, es handelt sich wahrscheinlich vielmehr um Beschleunigung durch Adsorption der Gase am Platin.

Im Sinne ihrer Theorie haben Bodenstein und Fink[1320]) auch die Ergebnisse anderer Autoren gedeutet, so die von Bodländer und v. Köppen[1319]), von Küster[1300]) und von Berl[1322]), welche mit allen für kinetische Messungen erforderlichen Kautelen ausgeführt sind.

Bei den Versuchen von Bodländer und Köppen verläuft die Reaktion scheinbar nach der dritten Ordnung infolge einer zufälligen Ähnlichkeit der Kurven mit denen, welche die Bodensteinsche Theorie liefert. Es ist jedoch in Temperaturgebieten, in denen nicht infolge von Überhitzung ein Innehalten konstanter Versuchsbedingungen überhaupt unmöglich ist, die Konstanz der Bodensteinschen Konstanten bedeutend besser als die derjenigen für die Reaktion dritter Ordnung.

Die Gültigkeit der Bodensteinschen Beziehungen erstreckt sich nach Ansicht ihres Urhebers nicht nur auf den Reaktionsverlauf an Platin, sondern auch auf die Fälle, bei denen andere Katalysatoren benutzt wurden. Hieraus ist zu schließen, daß das Wesen des Vorganges in allen untersuchten Fällen unabhängig von der Natur des Katalysators dasselbe ist. Vanadinsäure als Katalysator wurde in der Untersuchung von Küster[1300]) die hauptsächlich allerdings dem Studium der Gleichgewichte gewidmet ist und

nur eine Messungsreihe zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit enthält, benutzt. Bodenstein vertritt die Ansicht, daß die Ergebnisse dieser Messung sich durch seine Formel befriedigend darstellen lassen, doch kann diesem Schlusse nicht wohl beigepflichtet werden, da die Konstante eine ziemlich gleichmäßige Abnahme von 30 Proz. während der ganzen Dauer der Beobachtung zeigt.

Anders verhält es sich mit den Messungen von Berl[1322]), der Arsensäure als Katalysator benutzte. Seine Ergebnisse bestätigen, soweit sie bei niedrigeren Temperaturen (etwa 240°) angestellt sind, die Vorstellungen Bodensteins. Die bei höheren Temperaturen ausgeführten dagegen zeigen wohl infolge von Überhitzung Abweichungen.

Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit, mit der sich Schwefeldioxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von Platin zu SO_3 vereinigen, ist ebenfalls von Bodenstein und Fink[1320]) untersucht worden. Sie fanden in dem Temperaturbereich zwischen 186° und 247,2° eine Zunahme der Konstante auf das 1,36fache bei einer Temperatursteigerung um 10°. Diese Zahl wäre für den Geschwindigkeitskoeffizienten einer chemischen Reaktion zu klein. Sie setzt sich vielmehr aus der Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds und der Abnahme der Dicke der adsorbierten Trioxydschicht mit steigender Temperatur zusammen.

Aus den Geschwindigkeitsmessungen lassen sich für die Praxis der Schwefelsäurefabrikation nur negative Schlüsse ziehen. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist es unzulässig, wie dies in den in dem Lungeschen Werke[1324]) veröffentlichten Mitteilungen der Höchster Farbwerke geschehen ist, aus den für homogene Reaktionen gültigen Gesetzen auf die Art des Umsatzes im Kontaktofen zu folgern. Zudem unterscheiden sich die Versuchsbedingungen der Arbeit von Bodenstein und Fink wesentlich von denen der Praxis.

Auch die Geschwindigkeit der Zersetzung von Schwefeltrioxyd in Berührung mit Quarzglas ist von Bodenstein und Kranendieck[1323]) untersucht worden. Ein klares Ergebnis hat die Arbeit nicht gebracht, doch wurde die Reaktion anscheinend von der dritten Ordnung gefunden. Eine große Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Temperatur wurde festgestellt.

Photochemische Bildung. Die Bildung von SO_3 aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Einfluß des Lichts ist von Coehn und Becker[1335]) untersucht worden. Bei starker gleichmäßiger (zentraler) Bestrahlung mit dem kurzwelligen Lichte einer Quarzquecksilberlampe ($\lambda < 265\ \mu\mu$) stellt sich schon bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur ein Gleichgewicht ein, das gegenüber dem Dunkelgleichgewicht stark zuungunsten von SO_3 verschoben ist. Während bei niedriger Temperatur im Dunkeln SO_3 praktisch unzersetzt ist, wird im kurzwelligen Lichte von beiden Seiten her der Gleichgewichtszustand bei etwa 65 Proz. SO_3 erreicht, und zwar bis gegen 800° fast unabhängig von der Temperatur. Die Gleichgewichtskonstante $[O_2] \cdot [SO_2]^2/[SO_3]^2$ war etwa $3 \cdot 10^{-3}$, ein Wert, der im Dunkeln erst über 700° erreicht wird; bei geringerer Lichtintensität ist K kleiner, entsprechend geringerer Zersetzung. Die Reaktionsgeschwindigkeit im Lichte zeigt wie gewöhnlich einen kleinen Temperaturkoeffizienten, sie steigt für 10° Temperaturerhöhung nur auf das 1,2fache.

Hinsichtlich der **fabrikmäßigen Herstellung** von Schwefeltrioxyd und dessen wesentlichster Verwendungsform — Schwefelsäure mit hohem Gehalt an SO_3 (Oleum) — mögen die folgenden Andeutungen genügen, die sich im wesentlichen auf die Angaben des Lungeschen Handbuches stützen.

1. Ältere Verfahren. Schwefelsäure mit einem hohen Gehalt an Schwefeltrioxyd (sog. Oleum) wurde bis zur technischen Ausbildung des Kontaktverfahrens auf zwei Wegen dargestellt, die beide zunächst die Erzeugung von SO_3 bezwecken.

Das eine Verfahren, das lange Zeit hindurch eine Monopolstellung eingenommen hat, benutzt die Eigenschaft des Ferrisulfats, sich beim Erhitzen in Eisenoxyd und Schwefeltrioxyd zu spalten, und läßt sich mit anderen Sulfaten nicht ausführen, da die Dissoziationsspannung bereits bei Temperaturen, bei denen noch keine wesentliche Dissoziation des Schwefeltrioxyds in Schwefeldioxyd und Sauerstoff erfolgt, eine Atmosphäre betragen muß, was nur beim Ferrisulfat zutrifft.

Nach dem anderen Verfahren werden Pyrosulfate (besonders des Natriums) bis zur Abspaltung von Schwefeltrioxyd erhitzt, das in Wasser oder englischer Schwefelsäure aufgefangen wird.

Aus neutralen Sulfaten, deren Dissoziationstemperatur zu hoch liegt, kann man auf dem Umwege über die Sulfide und den Schwefelwasserstoff nach folgenden Formeln Schwefeldioxyd erhalten, das dann weiter auf Schwefelsäure verarbeitet werden kann:

$$MeSO_4 + 2C \rightarrow MeS + 2CO_2$$
$$MeS + CO_2 + H_2O \rightarrow H_2S + MeCO_3$$
$$3MeSO_4 + 4H_2S \rightarrow 3MeS + 4H_2O + 4SO_2$$

2. Kontaktverfahren. Für die fabrikmäßige Darstellung von Schwefeltrioxyd nach dem Kontaktverfahren ist nicht nur eine hohe Ausbeute, sondern auch große Reaktionsgeschwindigkeit erforderlich. Die Ausbeute steigt mit abnehmender Temperatur, während für die Geschwindigkeit das Entgegengesetzte gilt. Infolgedessen muß ein Mittelweg gesucht werden, der hohe Ausbeute mit hoher Geschwindigkeit vereinigt. Dies wird mit Erfolg dadurch erreicht, daß man die Reaktion sich zunächst bei ziemlich hoher Temperatur (665°) bis zu dem dieser Temperatur entsprechenden Gleichgewicht rasch abspielen läßt; hierauf wird das Reaktionsgemisch so weit abgekühlt, daß die durch diese tiefere Temperatur (450°—500°) bedingte verhältnismäßig geringe Verschiebung des Gleichgewichts sich noch mit einer brauchbaren Geschwindigkeit vollzieht. Auf diese Weise nutzt man die große Reaktionsgeschwindigkeit bei hoher Temperatur aus und erreicht trotzdem die bei tiefer Temperatur günstigere Gleichgewichtslage ohne großen Zeitverlust (Keppler[1325]).

Man kann auch so verfahren, daß man nur bei höherer Temperatur arbeitend auf Erreichung eines günstig liegenden Gleichgewichts verzichtet und allein die höhere Bildungsgeschwindigkeit ausnutzt. Man muß dann allerdings, um eine große Ausbeute zu erzielen, das Gasgemisch zweimal der Katalyse unterwerfen und dazwischen von dem beim ersten Male gebildeten Schwefeltrioxid befreien. Man erhält auf diese Weise eine ebenso große Ausbeute, als wenn man bei der günstigsten tieferen Temperatur arbeitet, hat aber den Vorteil einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit. Nach diesem Verfahren arbeiten z. B. die Höchster Farbwerke.

Infolge der starken Temperaturabhängigkeit der Bildung des Schwefeltrioxyds ist es notwendig, die für den Vorgang als am vorteilhaftesten erkannte Temperatur festzuhalten. Es muß also nicht nur für eine konstante Heizung des Kontaktraumes, sondern auch für Abführung der sehr beträchtlichen Reaktionswärme Sorge getragen werden, ein Umstand, der früher vielfach zum Schaden des Verfahrens vernachlässigt worden ist, bei allen neuzeitlichen Einrichtungen jedoch berücksichtigt wird.

Die **Absorption** des im Kontaktverfahren gebildeten Schwefeltrioxyds muß in Schwefelsäure von ganz bestimmter Konzentration (97—99 Proz. H_2SO_4) vorgenommen werden, da jede andere Säure, sie sei stärker oder schwächer konzentriert, unverhältnismäßig viel weniger absorbiert. Dies rührt daher, daß Schwefelsäure dieses Prozentgehalts die geringste Dampfspannung besitzt (S. 469). Unterhalb dieser Konzentration besteht der Dampf aus Wasser, oberhalb hauptsächlich aus Schwefeltrioxyd (Knietsch[1251])).

Eigenschaften des Schwefeltrioxyds.

Formarten. (P. Schoenmaker.)

Bereits Marignac[1245]) war der Ansicht, daß Schwefeltrioxyd in 2 verschiedenen Modifikationen auftritt, und zwar in einer metastabilen Form, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, und in einer nicht schmelzbaren stabilen Form. Die erste ist im flüssigen Zustand farblos und besitzt größere Fluidität als konzentrierte Schwefelsäure. Das Auftreten von zwei verschiedenen Formen wurde von Schultz-Sellack[1246]) bestätigt, von Weber[1247]) aber bestritten. Dieser nahm nur eine Modifikation an und glaubte, die andere Form als ein Hydrat betrachten zu können; diese Anschauung wurde gestützt durch Versuche von Rebs[1248]). Marignac[1833]) wies dagegen wiederum auf die Existenz mehrerer Formen hin, und Schenck[1250]) schloß aus Molekulargewichtsbestimmungen in flüssigem Zustand auf die Gegenwart von einfachen und polymeren Molekeln; er nahm ein Gleichgewicht $x\,SO_3 \rightleftharpoons (SO_3)_x$ an. Schließlich schien es Oddo[1249]) gelungen zu sein, die Existenz von zwei Formen durch Molekulargewichtsbestimmungen in Phosphoroxychlorid mit Sicherheit festzustellen. Für die niedrigschmelzende α-Form nahm er die Formel SO_3 an; unter 27^0 polymerisiert sie sich in die stabile β-Form, der Oddo die Formel S_2O_6 zuschrieb. Im Gegensatz hierzu fand Lichty[1252]) sowohl für die α- wie für die β-Form dasselbe Molekulargewicht.

Im Jahre 1922 trat Berthoud[1249b]) für die Hypothese von Weber ein. Er zog den Schluß, daß nur eine Form vorhanden wäre, und daß die β-Form als ein Hydrat mit wechselndem Wassergehalt betrachtet werden müsse. Auffällig war die äußerst geringe Menge Wasser, die dies Hydrat enthalten sollte, und die auf weniger als 1 Molekel H_2O auf eine Million Molekeln SO_3 geschätzt wurde. Noch größer wurde die Verwirrung, als Le Blanc und Rühle[1249c]) aus Dampfspannungs- und Schmelzpunktsbestimmungen nicht weniger als vier verschiedene Formen glaubten annehmen zu müssen. Die Form a bildet zarte verfilzte Häutchen und schmilzt bei 95^0—100^0. Die Form b ist derb und weiß, wie unglasiertes Porzellan und schmilzt bei 31^0. Die Form c schmilzt bei $16{,}8^0$ und die Form d, die im festen Zustand ein marmorähnliches Aussehen besitzt, hat einen noch niedrigeren Schmelzpunkt als c. Nur die Form c,

die mit der α-Form von Berthoud übereinstimmt, konnte leicht erhalten werden.

Eine vollständige Erklärung der Polymorphieverhältnisse von Schwefeltrioxyd wurde von A. Smits und P. Schoenmaker[1826, 1827, 1828]) auf Grund der „Theorie der Allotropie" gegeben. Diese Theorie nimmt an, daß jede Phase, also auch jede kristallisierte Phase eines allotropen Stoffes mindestens aus zwei Molekelarten besteht, die ineinander übergehen können. Diese Umsetzung kann zu einem Zustand des inneren Gleichgewichtes führen. Unter bestimmten Umständen wird eine Phase eines einfachen Stoffes sich verhalten können wie eine aus mehreren Komponenten bestehende Phase und das Zustandsdiagramm dieses Stoffes ist dann zu behandeln wie das eines binären oder ternären Systems, wobei den Komponenten die verschiedenen Molekelarten entsprechen. Ein solches System wird als pseudobinär oder pseudoternär bezeichnet und die Komponenten als Pseudokomponenten. Wenn sich in einer Phase zwischen den Pseudokomponenten das innere Gleichgewicht hergestellt hat, dann verhält sich das System wie ein unäres. Auf Grund dieser Hypothese und unter der Annahme, daß im festen Zustand teilweise Mischbarkeit der Pseudokomponenten stattfindet, ist es Smits[1829]) gelungen, eine Erklärung der Erscheinungen bei der Enantiotropie und der Monotropie zu geben.

Die Ergebnisse der Versuche von H. B. Baker[1830]) über den Einfluß intensiver Trocknung auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Flüssigkeiten und festen Stoffe fanden eine Erklärung in der Theorie der Allotropie. Diese deutet die erwähnten Versuche durch die Annahme, daß beim intensiven Trocknen die inneren Umwandlungen aufgehalten werden, wobei dann vielleicht eine Verschiebung des inneren Gleichgewichtes vorangeht. In jedem Fall muß der Stoff sich nach dieser Theorie bei intensivem Trocknen wie ein Gemenge verhalten. Ist der stark getrocknete Stoff fest, dann muß er sich verhalten wie ein Mischkristall. Ein derartiges Verhalten eines einfachen Stoffes ließ sich sehr deutlich nachweisen von Smits und Bokhorst beim violetten Phosphor[1835])*). Mit Rücksicht auf die selbsttrocknende Kraft des Schwefeltrioxydes war zu erwarten, daß dieser Stoff nach Destillation und weiterer Trocknung durch P_2O_5 sehr leicht trocken zu erhalten sein müßte. In der Tat ist es Smits und Schoenmaker[1826, 1827, 1828]) mit Hilfe von sehr vervollkommneten Trocknungsmethoden gelungen, das komplexe Verhalten der festen Formen von Schwefeltrioxyd nachzuweisen. Sie fanden, daß das Pseudo-System: Schwefeltrioxyd zum mindesten aus zwei Molekelarten, α und β besteht und daß im unären Zustand drei Modifikationen vorkommen, nämlich die eisartige, die niedrigschmelzende asbestartige und die hochschmelzende asbestartige Modifikation.

Besonders bei der eisartigen Modifikation ließ sich das Gebiet des Pseudosystems in weitem Umfange untersuchen[1826]). Diese Modifikation besteht aus schönen großen farblosen Kristallen, die bei Zimmertemperatur zu einer wasserhellen beweglichen Flüssigkeit schmelzen. Nachdem dieser Stoff einen Monat über P_2O_5 getrocknet war, wurde seine Dampfspannung bestimmt.

*) Wie Smits vorgeschlagen hat, werden die Aggregatzustände eines einfachen Stoffes „Modifikationen" genannt werden wenn sie das innere Gleichgewicht erreicht haben, sonst sollen sie als „Form" bezeichnet werden.

Temperatur °C	0	6,4	11,7	14,7	16,95
Dampfdruck in mm Hg . .	207,8	226,8	254,7	215,8	168,9*)

Merkwürdig ist, daß dieser Stoff nicht bei konstanter Temperatur schmilzt, sondern ein Schmelzintervall von etwa 4° besitzt, und daß während des Schmelzens der Dampfdruck abnimmt. Offenbar wird hier ein Teil der Dreiphasen-Linie S + L + G des Pseudosystems durchlaufen. Daß eine Umsetzung der Pseudokomponenten, also eine Einstellung des inneren Gleichgewichtes in der Tat stattfindet, wenn auch deren Geschwindigkeit infolge der starken Trocknung nur gering ist, konnte festgestellt werden, als man nach 18stündigem Stehen bei Zimmertemperatur nochmals die Dampfspannung bestimmte.

Temperatur °C	1,4	7,9	11,6	15,0	16,34	19,1	22,33	25,12	27,97	32,28
Dampfdruck in mm Hg	149,6	188,4	224,3**)	207,4	175,6	188,6***)	229,5	271,4	319,2	406,9

Nach 40stündigem Stehen wurde nochmals der Dampfdruck bestimmt, wobei man die folgenden Werte erhielt:

°C	0,35	6,28	12,05	13,01	13,62	14,6	15,1	15,5	16,0	16,95	18,2	20,3	25,1
mm Hg	136,4	170,2	215,8	227,8	236,8†)	215,8	200,9	192,9	180,0	165,0††)	175,0	200,0	266,7

In dem Druck-Temperatur-Diagramm (Fig. 15) ist die erste Beobachtungsreihe durch ×, die zweite durch ⊕, die dritte durch ⊙ bezeichnet.

Die Abnahme des Dampfdruckes der festen Phase nach 18 Stunden beträgt etwa 60 mm, nach 40 Stunden 8 mm. Dies deutet auf eine Annäherung an den Zustand des inneren Gleichgewichtes und eine weitere Abnahme des Druckes würde noch viel längere Zeit erfordern. Weitere Dampfdrucklinien, die zu demselben System gehören, sind erhalten worden durch Anwendung der fraktionierten Verdampfung im Vakuum, die in ähnlicher Weise wie beim violetten Phosphor verwendet wurde[1831]). Nach dem Abdestillieren eines Teiles des Schwefeltrioxydes erhielt man die Dampfspannungen der folgenden Tabelle:

Temperatur °C . .	0,53	5,2	9,46	13,3	15,55	16,4	18,4	20,94	24,0
Dampfdruck mm Hg	90,7	112,7	139,8	172,6	184,1†††)	162,8	169,6§)	197,4	238,9

Diese Punkte sind in der Figur mit △ bezeichnet. Nach weiterer fraktionierter Destillation nahm die Dampfspannung noch mehr ab.

*) SO_3 ist bis auf einige Kristalle der höher schmelzendeu Form zum größten Teil geschmolzen.
**) Schmelzen beginnt.
***) Außer einigen hochschmelzenden Kristallen alles geschmolzen.
†) Schmelzen beginnt.
††) Außer einigen hochschmelzenden Kristallen alles geschmolzen.
†††) Schmelzen beginnt.
§) Beinahe alles geschmolzen.

Temperatur °C . .	0	7,5	13,2	15,3	16,6	18,0	20,5	23,1	25,4
Dampfdruck mm Hg	30,2	63,0	105,1	124,0*)	144,5**)	157,3	184,3	218,9	253,6

Diese Punkte sind in Fig. 15 durch ⊡ bezeichnet. Hier ist ein anderer Teil der Dreiphasenlinie des Pseudosystems realisiert: während des Schmelzens nimmt sowohl der Druck wie auch die Temperatur zu. Indem man jeweilig wieder einen Teil abdestilliert, wird die zurückbleibende feste Phase ständig ärmer an der am meisten flüchtigen Pseudokomponente α, und dadurch wird jedesmal ein neuer Teil dieses Zweiges der Dreiphasenlinie realisiert. So ist

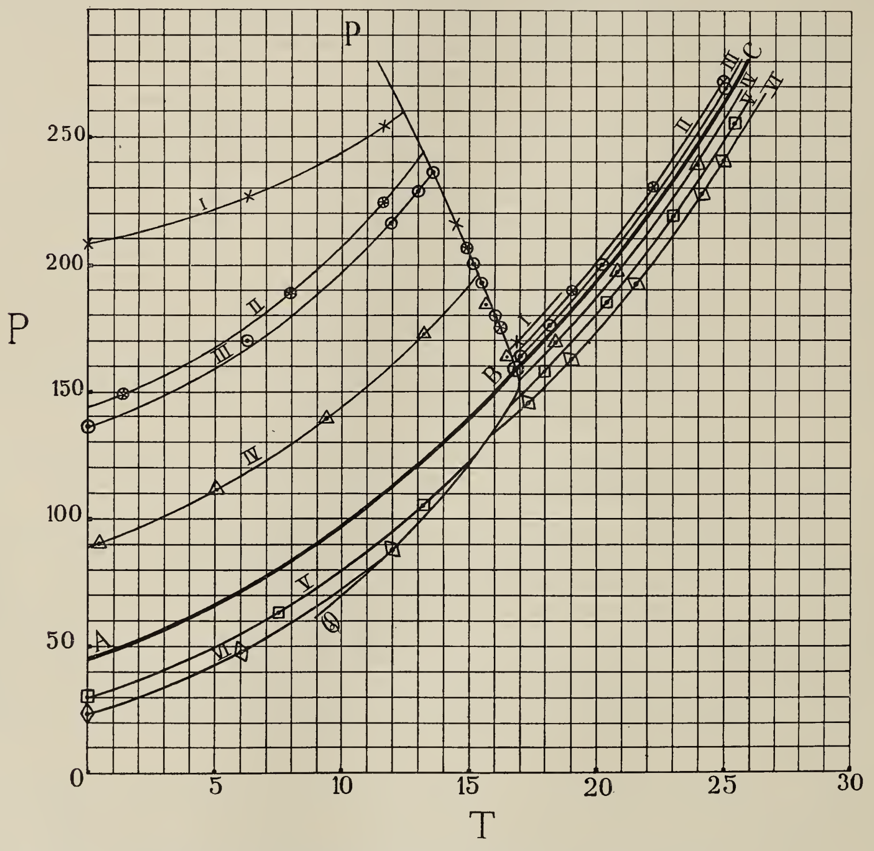


Fig. 15. Dampfdrucke der eisartigen Form von SO_3.

es möglich gewesen, die Dreiphasenlinie mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Es ist die Dreiphasenlinie einer dissoziierenden Verbindung, die bei $t = 16,95^0$ und $p = 154,3$ mm Hg ein Temperaturmaximum aufweist. Die Lage der unären Dampfspannungslinie wurde festgestellt an Präparaten, die nur einige Tage über P_2O_5 getrocknet waren. Hierbei findet nur eine geringe Verschiebung des inneren Gleichgewichtes statt und es bilden sich Zustände, die nur wenig vom Gleichgewicht abweichen. Nach einigen Tagen stellte

*) Schmelzen hat begonnen.
**) Beinahe alles geschmolzen.

sich das innere Gleichgewicht her und der Stoff verhielt sich beim sehr langsamen Arbeiten unär.

Unäre Dampfdrucklinie der eisartigen Form und der Flüssigkeit.

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
°C	mm	°C	mm	°C	mm
0,15	45,5	22,5	225,9	49,75	977,2
5,0	66,0	25,3	270,4	57,1	1377,2
10,2	98,2	30,65	359,3	65,4	2041,0
15,5	144,4	35,0	460,7	74,0	2964,0
17,6	166,4	40,5	603,9	80,9	3985,5
20,5	198,5	45,0	777,2	90,2	5794,0

Diese Linie ist in Fig. 15 stark gezeichnet. Unter Benutzung eines graphischen Verfahrens, das von Smits und Bokhorst[1832]) beim Phosphor verwendet war, konnte der unäre Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck der eisartigen Modifikation genau bestimmt werden. Er liegt bei $t = 16,8^0$ und $p = 158,5$ mm Hg. Diese Modifikation stimmt überein mit der c-Modifikation von Le Blanc und Rühle.

Die niedrigschmelzende asbestartige Modifikation[1827]) [1828]) ist ein Mischkristall im inneren Gleichgewicht aus denselben Pseudokomponenten. Sie besteht aus feinen asbestartigen Nadeln, die zu sehr kleinen Rosetten vereinigt sind; bei gewöhnlicher Temperatur schmilzt sie nicht. Bei dieser Modifikation ist es weniger einfach gewesen, in das Pseudosystem einzudringen, und dies ist darauf zurückzuführen, daß es Schwierigkeiten bereitet, diese Modifikation intensiv zu trocknen, weil aus dem intensiv getrockneten Dampf stets die andere Form entsteht. Deswegen ist es nicht möglich gewesen, die Dreiphasenlinie zu der der Tripelpunkt dieser Modifikation gehört, experimentell zu bestimmen. Deswegen war auch nicht festzustellen, ob die niedrigschmelzende asbestartige Form ein Mischkristall einer Verbindung ist, oder ein Mischkristall aus einer Mischkristallreihe der hochschmelzenden Pseudokomponente β. Es konnte demnach nur die unäre Dampfspannungslinie bestimmt werden.

Unäre Dampfdrucklinie der niedrigschmelzenden asbestartigen Modifikation.

Temp. °C	0,2	5,1	10,1	15,0	20,25	24,85	30,3	35,0	40,5	45,0	49,0
Dampfdruck	33,0	49,2	72,3	106,6	162,8	230,1	334,1	460,7	603,9	777,2	977,2

Mit Hilfe der erwähnten graphischen Methode wurde der Tripelpunkt dieser Modifikation genau bestimmt. Er liegt bei $t = 32,5^0$ und $p = 398,0$ mm Hg. Diese Modifikation stimmt überein mit der b-Modifikation von Le Blanc und Rühle.

Bei der hochschmelzenden asbestartigen Modifikation[1827]), die leicht im stark getrockneten Zustand zu erhalten ist, kann noch besser als bei der eisartigen Modifikation eine Verschiebung des inneren Gleichgewichtes erzielt werden, und überdies lassen sich diese Verschiebungen weiter treiben. Die hochschmelzende asbestartige Modifikation besteht aus mehr oder minder deutlich zu unterscheidenden Nadeln, die oft in der Form von dünnen weißen Häutchen auftreten. Sie stimmt überein mit der a-Modifikation von

Le Blanc und Rühle; die sogenannte d-Modifikation dieser Autoren existiert nicht. Die hochschmelzende asbestartige Modifikation entsteht durch schnelle Abkühlung des getrockneten Dampfes. Hierbei bilden sich Zustände, die von dem inneren Gleichgewicht stark abweichen und bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr geringe Dampfspannung besitzen, die aber im Laufe einiger Tage merklich steigt infolge einer langsamen Einstellung des inneren Gleichgewichtes. Bei höherer Temperatur ist die Geschwindigkeit der Einstellung des inneren Gleichgewichtes viel größer, und aus der Zunahme der Dampfspannung mit der Zeit bei konstanter Temperatur konnten Kurven ermittelt werden, deren Asymptoten die Dampfspannung im Zustand des inneren Gleichgewichtes festlegen. Auch die Verminderung der Dampfspannung durch fraktionierte Destillation ist noch viel größer als bei der eisartigen Modifikation; bei 50° wurde eine Verminderung von 591 auf 37 mm Hg festgestellt. Trotzdem blieb bei dieser Temperatur die Dampfspannung nicht konstant, sondern nahm langsam zu.

Änderung des Dampfdruckes der hochschmelzenden asbestartigen Form bei 50° mit der Zeit.

Zeit	Dampfdruck in mm Hg	Zeit	Dampfdruck in mm Hg
Anfangsdruck	37,0	nach 41,8 Tagen	504,4
nach 19 Stund.	214,5	„ 48,8 „	520,0
„ 43 „	291,0	„ 55,8 „	521,0
„ 67 „	332,0	„ 63,8 „	528,0
„ 114 „	364,0	„ 69,8 „	534,0
„ 163 „	387,0	„ 95,0 „	554,4
„ 211 „	404,0	„ 159,0 „	592,1
„ 235 „	413,5	„ 197,0 „	602,0
„ 329 „	426,5	„ 255,0 „	620,2
„ 401 „	448,4		
„ 521 „	465,0		
„ 665 „	482,0		
„ 761 „	494,0		

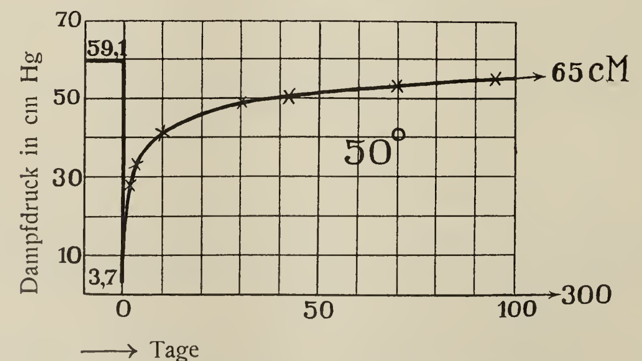


Fig. 16. Zeitliche Änderung des Dampfdruckes.

Fig. 16 zeigt den Verlauf der Dampfspannung bei 50°. Auf dieselbe Weise sind noch einige Punkte der unären Dampfdrucklinie der hochschmelzenden asbestartigen Modifikation bestimmt worden.

Unäre Dampfdrucke der hochschmelzenden asbestartigen Modifikation.

Temperatur °C	30,0	40,0	50,0
Dampfdruck in mm Hg	120,0	290,0	650,0

Der unäre Schmelzpunkt wurde nach dem früher angegebenen Verfahren zu $t = 62{,}2^0$ und $p = 1743$ mm Hg gefunden. Um die Dreiphasenlinie festzustellen, zu der dieser Tripelpunkt gehört, wurden von einigen stark verschobenen Zuständen durch nicht zu langsames Erwärmen die Temperaturen bestimmt, bei denen Schmelzung eintritt.

Präparat	I	II	III
Anfangsschmelzpunkt unter Dampfdruck	71,0	81,0	88,8

Es konnten auf diese Weise Schmelzpunkte verwirklicht werden, die 9^0, 19^0 und $26{,}6^0$ oberhalb des unären Schmelzpunktes lagen. Durch schnellere Erhitzung konnten Anfangsschmelzpunkte realisiert werden, die sogar 33^0 über dem unären Schmelzpunkt lagen. Es sind die Punkte der Dreiphasenlinie, zu der die hochschmelzende Modifikation gehört, und wo

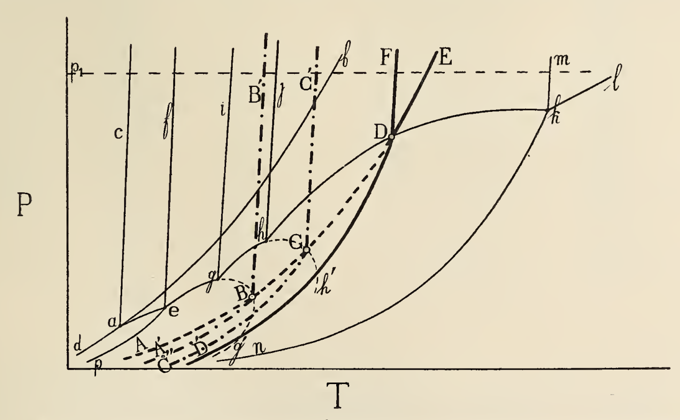


Fig. 17. P—T-Diagramm des pseudobinären Systemes SO_3 (schematisch).

die Dampfspannungslinie der unären Flüssigkeit diese Dreiphasenlinie schneidet, muß nach der Theorie der Allotropie der unäre Schmelzpunkt liegen. Ihr Verlauf an der Seite der β-Pseudokomponente konnte infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht weiter bestimmt werden, so daß man für die hochschmelzende asbestartige Modifikation nicht feststellen konnte, ob sie ein Mischkristall einer Verbindung ist, oder ein Mischkristall einer zweiten Mischkristallreihe der hochschmelzenden Pseudokomponente β.

Fig. 17 gibt eine schematische Übersicht eines pseudobinären Systemes in dem eine dissoziierende Verbindung auftritt. a ist der Tripelpunkt der Pseudokomponente α, k der entsprechende Punkt der Pseudokomponente β. Diese beiden Punkte sind verbunden durch 4 Dreiphasenlinien, von denen

ae der Dreiphasenlinie der Koexistenz von α-Mischkristall + L+G entspricht; egg' ist die Dreiphasenlinie der Koexistenz von $\alpha_x\beta_y$-Mischkristallen + L+G; ghh' ist die Dreiphasenlinie der Koexistenz von $\alpha_u\beta_v$-Mischkristallen + L+G und hk die Dreiphasenlinie für die Koexistenz von β-Mischkristallen + L+G. Die Lage des unären Gleichgewichtes wird durch die starken Linien wiedergegeben. Die Linie ABCDE ist die Dampfspannungslinie des flüssigen Schwefeltrioxydes im inneren Gleichgewicht. A'B die der eisartigen Modifikation, C''C die der tiefschmelzenden und D'D die der hochschmelzenden asbestartigen Modifikation.

Weitere physikalische Eigenschaften. (P. Schoenmaker.)

Im Hinblick auf die früher nicht bekannten Polymorphieverhältnisse des Schwefeltrioxyds kann es nicht auffallen, daß die angegebenen Konstanten vielfach nicht übereinstimmen; die Vorgeschichte des Stoffes spielt hierbei eben eine entscheidende Rolle.

Die Dichte des flüssigen Trioxyds ist von verschiedenen Beobachtern über ein größeres Temperaturintervall gemessen worden. Die Werte sind nach steigender Temperatur geordnet in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

t⁰C	d	Autor	t⁰C	d	Autor
11	1,944	Schenck[1250])	35,3	1,849	Schenck
11,8/4	1,9457	Lichty[1252])	35,4	1,8354	Knietsch
15/4	1,982	Knietsch[1251])	,,	1,8569	Lichty
,,	1,9422	Lichty	35	1,8588	Berthoud
16	1,940	Weber[1247])	40,4	1,8324	Lichty
20/4	1,9229	Lichty	40	1,8335	Berthoud
20	1,9086	Marignac[1245])	45/4	1,8124	Knietsch
,,	1,9365	Nasini[1254])	45	1,8090	Berthoud
,,	1,9255	Berthoud([1249b])	47,4	1,8132	Buff
25	1,9086	Buff[1253])	48,4	1,7921	Lichty
25/4	1,9020	Lichty	50	1,7812	Berthoud
25	1,9040	Berthoud([1249b])	55	1,7552	,,
30/4	1,8798	Lichty	60,4	1,718	Schenck
30	1,8819	Berthoud	78,3	1,626	,,
			80,3	1,617	,,
			100,0	1,529	,,

Die Dichte der festen Modifikationen sind nicht bestimmt worden Nur Messungen der sogenannten β-Modifikation sind von Buff[1253]) veröffentlicht worden.

Aus den oben erwähnten Dichtemessungen von Lichty ergeben sich folgende Werte für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten α des geschmolzenen Schwefeltrioxyds:

t⁰ C	11,8—15⁰	15—20⁰	20—25⁰	25—30⁰	30—35⁰	35—40⁰	40—45⁰	45—48⁰
$\alpha \cdot 10^3$	0,676	2,005	2,204	2,363	2,466	2,671	2,754	2,805

In dem Intervall von etwa 12—45⁰ nimmt der Ausdehnungskoeffizient bis zum 4fachen Betrage zu. Auffallend ist der verhältnismäßig kleine Wert im Intervall von 11,8—15⁰, was wohl mit der Nähe des Schmelzpunktes zu erklären ist.

Aus den Dichtewerten von Berthoud hat er selbst folgende Ausdehnungskoeffizienten berechnet:

t^0 C	20^0	25^0	30^0	35^0	40^0	45^0	50^0
$\alpha \cdot 10^3$	2,23	2,30	2,41	2,63	2,75	2,78	2,80

die sich in ganz guter Übereinstimmung mit den Zahlen von Lichty befinden. Bis zu höheren Temperaturen erstrecken sich die Messungen von Schenck[1250]):

t^0C	11—35,3^0	35,3—60,4^0	60,4—78,3^0	78,3—80,3^0	80,3—100^0
$\alpha \cdot 10^3$	2,3	3,0	3,1	2,8	2,8

die sich den vorher erwähnten gut anschließen und die zuerst mit der Temperatur weiter ansteigen bis etwa 70^0, dann aber wieder abnehmen. Mit diesen neueren Messungen befinden sich die älteren Ergebnisse der Untersuchung von Schultz-Sellack[1246]) nicht in Übereinstimmung, der den Ausdehnungskoeffizienten zwischen 11^0 und 100^0 von der Temperatur unabhängig und gleich ca. $3 \cdot 10^{-3}$ fand.

Der Schmelzpunkt der drei Modifikationen ist von Smits und Schoenmaker[1827]) genau bestimmt worden. Bisher waren nur von der eisartigen Modifikation vielfache Schmelzpunktbestimmungen bekannt. Die älteren Messungen von Vogel[1255]), Bussy[1256]), Buff[1253]) und Marignac[1258]) können übergangen werden; die neueren Bestimmungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Eisartige Modifikation.

+ 16,0^0 Schultz-Sellack[1246])
14,8^0 R. Weber[1247])
15,0^0 R. Weber[1257])
14,8^0 Rebs[1248])
14,8^0 Oddo[1249])
17,7^0 Knietsch[1251])
16,79^0 Lichty[1252])
16,85^0 Berthoud[1249b])
16,8^0 Le Blanc und Rühle[1249c])
16,8^0 Smits und Schoenmaker[1827])

Niedrigschmelzende asbestartige Modifikation.

31,0^0 Le Blanc und Rühle[1249c])
32,5^0 Smits und Schoenmaker[1827])

Hochschmelzende asbestartige Modifikation.

95^0 — 100^0 Le Blanc und Rühle[1249c])
62,2^0 Smits und Schoenmaker[1827])

Der Siedepunkt des Schwefeltrioxyds wurde bereits i. J. 1829 von Fischer[1259]) mit ungenügendem Erfolge zu ermitteln versucht. Auch die Angabe von Mitscherlich ist nicht als vollwertig anzusehen. Die anderen Bestimmungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt, wobei zu beachten ist, daß die älteren Resultate übereinstimmend von der neueren von Smits und Schoenmaker abweichen, was wohl nicht allein von dem Druckunterschied herrührt.

Siedepunkt	Druck in mm Hg	Beobachter
46^0 — 47^0		Buff[1253])
46^0	760	Schultz-Sellack[1246])
46,2^0	761,6	Weber[1257])
44,23^0 — 44,36^0	740,7 — 744,5	Lichty[1252])
44,52^0	760	Berthoud[1249b])
44,8^0	760	Smits und Schoenmaker[1827])

Die Dampfdrucke sind bereits oben (S. 407ff.) mitgeteilt*).

Von den kritischen Daten des Schwefeltrioxyds sind die kritische Temperatur von Schenck[1250]) zu 216° C und von Berthoud[1249b]) zu 218,3° C, der kritische Druck zu 83,8 Atm. und die kritische Dichte zu 0,633 von Berthoud[1249b]) bestimmt worden.

Für die Dampfdichte des Schwefeltrioxyds, berechnet auf die Dichte des Wasserstoffs als Einheit, haben sich folgende Werte ergeben:

p mm	t° C	Dichte $H_2 = 1$	Autor
22,1	22,8°	40,0	Perman[1260])
40,5	22,7°	39,2	
56,7	22,1°	40,9	
760	46°	39,4—39,7	Schultz-Sellack[1246])

Die beobachtete Dichte kommt der theoretisch für einfache SO_3-Molekeln berechneten (40,03) so nahe, daß Polymerisation nicht in merklichem Betrage vorhanden sein kann.

Auch die Beobachtungen von Le Blanc und Rühle ergaben die einfache Molekulargröße.

Hiermit in Übereinstimmung befindet sich eine neuere Messung von Bodenstein und Fink[1261]), die die Dampfdichte des Trioxyds bei 100° in einem kalibrierten Glasgefäße, dessen Inhalt durch Titration ermittelt wurde, zu 80,77, bezogen auf $O_2 = 32$, fanden. Giran[1263]) hat durch Anwendung der von de Forcrand erweiterten Troutonschen Regel auf beginnende Polymerisation in der Nähe des Verflüssigungspunktes geschlossen.

Die Verdampfungswärme des flüssigen Schwefeltrioxyds ist von Beckmann[1264]) berechnet worden aus der Siedepunktserhöhung. Er hat bei einem Siedepunkt von 46° C die Konstante der molekularen Siedepunktserhöhung zu 1,34 gefunden, woraus sich die Verdampfungswärme zu 150,9 cal/g (= 12,072 kcal/Mol) berechnet. Die Verdampfungswärme läßt sich ferner mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes aus der Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur berechnen. Legt man die Dampfdruckkurve von Knietsch[1251]) zugrunde, so findet man für die Verdampfungswärme 149,1 cal/g (= 11,928 kcal/Mol). Genauere Bestimmungen rühren her von Smits und Schoenmaker[1827]) aus den von ihnen gemessenen Tensionen. Sie fanden 10,100 kcal/Mol. Hieraus berechnet sich die Troutonsche Konstante bei einem Siedepunkt von 44,8° zu 31,8. Berthoud[1249b]) fand für die Verdampfungswärme den Wert 10,300 kcal/Mol und berechnete die Troutonsche Konstante zu 32,5. Schwefeltrioxyd ist also im flüssigen Zustande stark polymerisiert.

Von der Sublimationswärme der festen Modifikationen waren nur Bestimmungen bekannt von Berthelot[1262]), Thomsen und Giran[1263]), bis Smits und Schoenmaker[1827]) diese Größe mit großer Genauigkeit aus ihren Dampfdruckkurven berechneten. Nach diesen Forschern beträgt die Sublimationswärme der eisartigen Modifikation 11,9 kcal/Mol, der niedrigschmelzenden asbestartigen Modifikation 13,0 kcal/Mol und der hochschmelzenden asbestartigen Modifikation 16,3 kcal/Mol.

1) Im Hinblick auf die besonderen Verhältnisse wurden die Dampfdruckmessungen von Knietsch[1251]) und Berthoud[1249b]) fortgelassen.

Die Schmelzwärme des festen Schwefeltrioxyds ist auch von Smits und Schoenmaker[1827]) bestimmt worden. Sie beträgt für die eisartige Modifikation 1,8 kcal/Mol (Le Blanc und Rühle berechneten 2,2 kcal/Mol) für die niedrigschmelzende asbestartige Modifikation 2,9 kcal/Mol, und für die hochschmelzende asbestartige Modifikation 6,2 kcal/Mol. Die Theorie der Allotropie führt zu dem Schluß, daß Verdampfung und Schmelzung verknüpft sind mit chemischen Reaktionen zwischen den Pseudo-Komponenten und je mehr die koexistierenden Phasen in der Zusammensetzung abweichen, desto größer ist die chemische Umwandlung, wenn die eine Phase in die andere übergeht[1834]). Die Sublimationswärme und die Schmelzwärme werden also um so mehr aus chemischer Wärme bestehen, je größer der Unterschied der koexistierenden Phasen ist. Die Sublimations- und Schmelzwärme ist am größten für die hochschmelzende asbestartige Modifikation: diese ist also am meisten komplex.

Die Bildungswärme des Schwefeltrioxyds aus den Elementen ist von Thomsen und Berthelot gemessen worden. Als Ausgangsstoff diente in allen Fällen rhombischer Schwefel. Um die Werte auf monoklinen Schwefel zu beziehen, sind ihnen 640 cal hinzuzufügen. Die Wärmetönungen sind verschieden, je nachdem das Schwefeltrioxyd in gasförmiger, flüssiger oder fester Form bzw. gelöst in Wasser erhalten wurde. Die thermochemischen Gleichungen sind die folgenden:

$$[S]_{rh} + 1{,}5\{O_2\} = [SO_3]_{fest} + 103700 \text{ cal}$$ (Berthelot[1266]))

$$= (SO_3)_{fl.} + 103240 \text{ „}$$ (Thomsen[1267]))

$$= \{SO_3\}_{gasf.} + 91900 \text{ „}$$ (Berthelot)

$$= (SO_{3\,aq}) + 142410 \text{ „}$$ (Thomsen)

$$+ 141000 \text{ „}$$ (Berthelot[1268]))

$$\{SO_2\} + \frac{1}{2}\{O_2\} = (SO_3)_{fl.} + 32160 \text{ „}$$ (Thomsen)

$$= [SO_3]_{fest} + 34400 \text{ „}$$ (Berthelot)

$$= \{SO_3\}_{gasf.} + 22600 \text{ „}$$ (Berthelot)

Eine anderweitige Berechnung der Bildungswärme aus SO_2 und O_2 wird bei der Besprechung der Gleichgewichtsmessungen dieser Reaktion (S. 398) mitgeteilt.

Die Oberflächenspannung γ des flüssigen Schwefeltrioxyds wurde von Berthoud[1249b]) nach der Methode von Ramsay und Shields bestimmt.

t °C	19,0	44,9	78,0
γ	34,17	29,47	22,63

Die Eötvössche Konstante berechnet sich daraus zwischen 19,0° und 45,0° zu 1,52 und zwischen 45,0° und 78,0° zu 2,00.

Die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung wurden von Berthoud[1249b]) zu a = 0,01629 und b = 0,002684 bestimmt.

Wenig untersucht ist die Dielektrizitätskonstante des Schwefeltrioxyds. Schlundt[1269]) fand bei einer Wellenlänge der benutzten elektrischen Wellen von 84 cm die Dielektrizitätskonstante des festen Trioxyds bei 19° zu 3,64 und bei 21° zu 3,56. Der Temperaturunterschied ist zu geringfügig, um daraus den Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante genau ermitteln zu können.

Von den optischen Eigenschaften des Schwefeltrioxyds ist nur das Brechungsvermögen im flüssigen und gasförmigen Zustande untersucht worden. Nasini[1270]) hat bei 20⁰ für die Linie H_α die Brechungszahlen zu 1,4077 bestimmt, woraus sich

$$\frac{(n-1)}{d} = 0{,}2105 \quad \text{und} \quad \frac{(n^2-1)}{(n^2+2)\,d} = 0{,}12731.$$

berechnet, während für die Linie F (H_β) 1,41484 und D 1,40965 gefunden wurden. Die Formel von Cauchy ergibt D = 1,40981. Die Dichte d war in diese Formeln mit $d_4^{2'} = 1{,}9365$ eingesetzt. Cuthbertson und Metcalfe[1271]) haben am gasförmigem Schwefeltrioxyd die Brechungszahl gegen den luftleeren Raum bei 0⁰ zu 1,000737 für die Welle $589^{\mu\mu}$ bestimmt.

Chemisches Verhalten von Schwefeltrioxyd.

Wird gasförmiges SO_3 durch eine glühende Röhre geleitet, so zerfällt es langsam bis zu einem durch die Gleichgewichtsbedingungen vorgeschriebenen Betrage in Schwefeldioxyd und Sauerstoff, rasch dagegen bei Anwesenheit von Katalysatoren.

Verdampftes Schwefeltrioxyd vereinigt sich mit Wasserdampf sofort zu Schwefelsäure unter Bildung dicker weißer Nebel. In flüssigem Wasser löst es sich zur gleichen Verbindung unter sehr starker Wärmentwicklung. In vollkommen trockenem Zustande rötet es Lackmus nicht.

Schwefeltrioxyd ist ein energisches Oxydationsmittel, das unter Abgabe von Sauerstoff zu SO_2 reduziert wird. Es entzieht organischen Verbindungen Wasser unter Bildung von Schwefelsäure, wobei diese entweder verkohlt oder wenigstens zu Säuren, Alkoholen, Phenolen usw. oxydiert werden. Bromwasserstoff und Jodwasserstoff werden zu Brom und Jod oxydiert[1272]),[1273]),[1274]). Über das Verhalten von SO_3 zu Schwefel s. S. 512 (S_2O_3).

Auch Phosphor wird oxydiert, wobei das Trioxyd je nach den Versuchsbedingungen zu Schwefel[1275]) oder zu Dioxyd[1276]) reduziert wird. Phosphorwasserstoff wird unter Schwefeldioxydbildung zu Phosphor oxydiert[1277]),[1278]). Die meisten Metalle werden von Schwefeltrioxyd oxydiert, und zwar besonders Eisen und Zink in der Hitze, wobei eine Mischung von Dioxyd und Schwefel entsteht[1279]). Die Sulfide der Alkalien, des Bleis und Antimons, nicht aber die des Eisens und Kupfers, werden unter Bildung von Sulfaten, Schwefeldioxyd und Schwefel angegriffen[1280]).

Schwefeltrioxyd geht, ohne tiefe Veränderung zu erleiden, mit manchen anderen Stoffen Verbindungen ein. Die bekanntesten, auf die noch näher einzugehen ist, sind die mit Wasser zu Schwefelsäure oder Pyroschwefelsäure. Trockenes SO_3 verbindet sich mit trockenem SO_2 bei 0⁰ zu einer Flüssigkeit, die etwa die Zusammensetzung $SO_2 + 2SO_3$ hat. Auch mit einer Reihe anderer Oxyde von Nichtmetallen geht es Verbindungen in wechselnden Verhältnissen ein, so zu $NO_2 \cdot SO_3$[1281]), $As_2O_3 \cdot SO_3$[1282]), $As_2O_3 \cdot 3SO_3$, $As_2O_3 \cdot 6SO_3$[1283]), $As_2O_3 \cdot 2SO_3$, $As_2O_3 \cdot 4SO_3$, $As_2O_3 \cdot 8SO_3$[1284]), $3SO_3 \cdot P_2O_5$[1281]), $SO_3 \cdot SeO_2$[1283]).

Auch mit manchen Elementen bildet Schwefeltrioxyd Additionsprodukte, so mit Selen und Tellur $SeSO_3$ (S. 752) und $TeSO_3$[1285]) und mit Jod $J(SO_3)_3$, JSO_3 und andere (vgl. [1286]),[1287]),[1288]).

Die Reaktionen, die Schwefeltrioxyd nach Verbindung mit Wasser eingeht, werden bei der Schwefelsäure (S. 481 ff.) behandelt.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Geschichtliches. Die ersten Andeutungen, welche auf eine Darstellung von Schwefelsäure schließen lassen, finden sich in den lateinischen Bearbeitungen (14. Jahrh.) der Werke eines mythischen arabischen Gelehrten namens Geber (Dehabir). Er spricht von einem Spiritus, der sich durch starke Hitze aus dem Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze. Im 13. Jahrhundert treten Angaben auf, die eine Darstellung der Schwefelsäure andeuten, und zwar ungefähr gleichzeitig bei Vincentius von Beauvais (Bellovacensis genannt) und bei Albertus Magnus, bei diesem unter den Bezeichnungen „spiritus vitrioli Romani“ und „sulphur philosophorum“. Die erste genaue Beschreibung der Darstellung dieser Säure rührt von Basilius Valentinus her, der im 15. Jahrhundert gelebt haben soll, und dessen angebliche Schriften von Johannes Thölde im Anfange des 17. Jahrhunderts veröffentlicht wurden. Er beschreibt sowohl die Darstellung aus Vitriol wie die mittels Verbrennung von Schwefel, der mit Salpeter vermischt ist.

Im Mittelalter hielt man konzentrierte und verdünnte Schwefelsäure, wie sie bei der Darstellung aus Vitriol entstehen, und das Produkt der Verbrennung von Schwefel mit Salpeter für verschiedene Stoffe. Libavius (Andreas Libau) (1595) behauptete die Identität dieser drei Stoffe, ohne den Nachweis hierfür zu erbringen. Erst Kunkel gelang es (1677) zu zeigen, daß die Unterschiede in ihren Eigenschaften von dem verschiedenen Wassergehalt herrühren. Daß bei der Verbrennung des Schwefels neben Schwefelsäure noch ein zweiter Stoff (SO_2) entsteht, blieb lange Zeit unbekannt, bis es Lavoisier 1777 durch genaue Versuche gelang, den Unterschied dieser beiden Substanzen zu finden.

Hand in Hand mit der zunehmenden Kenntnis der chemischen Vorgänge begann sich die fabrikmäßige Darstellung der Schwefelsäure zu entwickeln. Bernhardt beschrieb 1755 die erste derartige Anlage, bei der die Säure durch Destillation von Eisenvitriol gewonnen wurde, während nahezu gleichzeitig (1720) ihre Darstellung im großen durch Verbrennung von Schwefel mit Salpeter (in England) bekannt wurde. Die Einführung der Bleikammern in den Fabrikbetrieb im Jahre 1744 wird dem Dr. Roebuck aus Birmingham zugeschrieben, der die vorher als Reaktionsräume dienenden Glasgefäße hierdurch ersetzte.

Die genaue Zusammensetzung der Schwefelsäure wurde zuerst von Clément und Désormes[1336]) angegeben, denen auch die erste im wesentlichen mit den heutigen Anschauungen übereinstimmende Theorie über die Vorgänge bei der Darstellung der Schwefelsäure im Bleikammerverfahren zu verdanken ist.

Natürliches Vorkommen. Im freien Zustande kommt die Schwefelsäure in der Natur nur in ganz geringen Mengen vor, in der unorganisierten Natur jedoch immer noch häufiger als in der organisierten, besonders in vulkanischen Quellen und durch sie gespeisten Flüssen, in denen, z. B. im Rio Vinagre in Mexiko 0,111 Proz. und in einer Quelle von Boramo de Ruiz, sogar 0,255 Proz. freie Schwefelsäure gefunden wurden. In den Speicheldrüsen einiger Mollusken, z. B. Dolium galea, findet sich neben etwas Salzsäure freie Schwefelsäure (2,47 Proz.)[1326]),[1327]).

Im neutralisierten (gebundenen) Zustande dagegen ist die Schwefelsäure eine der verbreitetsten Verbindungen, und zwar in Form der Salze der Alkalien, alkalischen Erden, der Erden und einiger Schwermetalle, wie U, Co, Zn, Pb, Fe und Cu.

Bildung. In der Literatur finden sich Angaben über freiwillige Bildung von Schwefelsäure aus Schwefel an feuchter Luft[1330],[1331],[1332]. Diese Oxydation, die in trockener Luft nicht erfolgt, wird dem spurenweise in der Luft enthaltenen Ozon zugeschrieben, das auch bei Gegenwart von Alkali mit Schwefel zu Sulfat sich verbindet[1333]. Auch beim Erhitzen von Schwefel mit Wasser auf 200° im verschlossenen Rohre soll sich Schwefelsäure bilden. Bei der Elektrolyse von destilliertem Wasser zwischen Platinelektroden, die mit Schwefel in Berührung stehen, bildet sich bei Stromdurchgang Schwefelsäure[1331]. Durch Einwirkung verschiedener Reagenzien, wie wässerige Lösungen von Cl, HClO, HNO_3, Königswasser usw. auf Schwefel entsteht leicht Schwefelsäure. Flußsäure und Thiosulfat reagieren mit Chlor (und Brom) unter Bildung von Schwefelsäure, die aus Trithionsäure bereits beim Erwärmen entsteht.

Sehr leicht entsteht Schwefelsäure durch Oxydation von gasförmigem oder in Wasser gelöstem Schwefeldioxyd. Die Reaktionen des gasförmigen Schwefeldioxyds mit Sauerstoff spielen eine wichtige Rolle bei der Fabrikation der Schwefelsäure. Wässerige Lösungen von schwefliger Säure geben schon bei Berührung mit Luft langsam Schwefelsäure; die Reaktion verläuft auch bei Anwesenheit von Chlor, Brom, Jod, unterchloriger Säure, Salpetersäure und verschiedener Metallsalze.

Läßt man eine Mischung von Schwefeldioxyd und Chlor auf Wasser wirken, so erhält man je nach der verwendeten Menge Wasser verschieden konzentrierte Schwefelsäure und gasförmige Salzsäure:

$$SO_2 + 2\,H_2O + Cl_2 \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Diese Darstellungsweise ist auch technisch verwertet worden (Konsortium für elektrochemische Industrie in Nürnberg).

Auf elektrolytischem Wege kann man Schwefelsäure darstellen, indem man an der Anode einer mit verdünnter Schwefelsäure beschickten und mit unangreifbaren Elektroden versehenen Zelle Schwefeldioxyd einleitet, das anodisch zu Schwefelsäure oxydiert wird.

Fabrikation der Schwefelsäure.

Die Herstellung der Schwefelsäure in technischem Maßstabe erfolgt in zwei Stufen: Gewinnung von SO_2 und dessen Überführung in H_2SO_4. Die erste Stufe benutzt als Rohstoffe entweder Schwefel oder Sulfide. Neben dem natürlichen Schwefel spielt noch solcher eine gewisse Rolle, der sich bei der Reinigung des Leuchtgases durch Eisenoxydhydrat aus dem Schwefelwasserstoff des Rohgases zunächst als Eisensulfid und bei der Regeneration der Reinigungsmasse durch Luft als Schwefel abgeschieden und nach häufiger abwechselnder Benutzung und Regeneration der Masse in der „ausgebrauchten Gasreinigungsmasse“ angereichert hat. Von Sulfiden sind Schwefelkies, FeS_2, nnd Zinkblende, ZnS, die am meisten benutzten. Schwefel oder die genannten Sulfide werden in Röstöfen mit Luft abgeröstet nach den Gleichungen:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$
$$4\,FeS_2 + 11\,O_2 \rightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,SO_2$$
$$2\,ZnS + 3\,O_2 \rightarrow 2\,ZnO + 2\,SO_2.$$

Infolge des notwendigen Luftüberschusses enthalten die aus dem Ofen abziehenden Röstgase je nach den Rohstoffen nur 7—9 Proz. SO_2 neben etwa ebensoviel Sauerstoff und viel Stickstoff.

Die zweite Stufe der Fabrikation hat die Aufgabe der weiteren Oxydation und Hydratation des Schwefeldioxyds:

$$2\,SO_2 + O_2 + 2\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4.$$

Daß die weitere Oxydation von SO_2 durch O_2 zu SO_3 an Katalysatoroberflächen wie Pt oder Fe_2O_3 unmittelbar geleistet werden kann, ist oben bei der Betrachtung des Kontaktverfahrens (S. 397ff.) gezeigt worden. Dieses ist für die Fabrikation rauchender, d. h. SO_3-haltiger Schwefelsäure heute vorherrschend. Daneben werden aber noch gewaltige Mengen an Schwefelsäure nach dem altbewährten Bleikammerverfahren hergestellt. Dessen historische Entwicklung, seine technischen Grundlagen und theoretische Durcharbeitung können an dieser Stelle nicht geschildert werden, nur die wissenschaftlichen Grundlagen mögen kurz dargelegt werden.

Eine rasche und möglichst vollständige Durchführung der Reaktion $2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4$ verlangt die Mitwirkung von Sauerstoffüberträgern. Als solche dienen Stickoxyde. Schematisch kann also die Schwefelsäuredarstellung durch die Gleichungen ausgedrückt werden:

$$2\,H_2SO_3 + 2\,NO_2 \rightarrow 2\,H_2SO_4 + 2\,NO$$
$$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2.$$

Daß die Wirkung der Stickoxyde wahrscheinlich über Zwischenprodukte verläuft, wird weiter unten erörtert werden. Die Einwirkung von Wasserdampf und höheren Stickoxyden auf das in den Röstgasen enthaltene SO_2 wird bei Temperaturen zwischen 50^0 und 95^0 in großen, einige Tausend Kubikmeter fassenden Räumen, die mit Bleiblech umkleidet sind, den Bleikammern, vorgenommen. Die Röstgase, die außer dem SO_2 auch den zur Oxydation erforderlichen Sauerstoff enthalten, durchstreichen die Bleikammern, in die gleichzeitig Wasser oder Wasserdampf eingespritzt wird. Die Sauerstoff übertragenden Stickoxyde sollten theoretisch für unbegrenzte Mengen SO_2 ausreichen. Da aber in der Praxis mit Verlusten (auch in der Form von N_2O oder N_2) zu rechnen ist, so müssen ständig neue Mengen von Stickoxyden zugeführt werden. Dies geschieht in Form einer Lösung von Salpetersäure in Schwefelsäure, die die Röstgase durchstreichen müssen, ehe sie in die Bleikammern eintreten. Hiezu dient der Gloverturm, ein durch Füllkörper mit großer Oberfläche ausgestatteter Gaswaschapparat, in dem den zuvor von Staub befreiten Röstgasen die salpetersäurehaltige, etwa 62 bis 65proz. Schwefelsäure entgegenrieselt. Durch die etwa 300^0 warmen Röstgase wird diesem Säuregemisch sein Salpetersäuregehalt in Form von höheren Stickoxyden fast völlig entzogen und gleichzeitig Wasser verdampft, so daß die Schwefelsäure in konzentrierterem Zustande, mit etwa 78 Proz., den Gloverturm verläßt, die Gase aber die erforderlichen Stickoxydmengen in die Bleikammern mitbringen. Nachdem in den Bleikammern die Stickoxyde ihr Werk getan und sogleich durch den überschüssigen Sauerstoff wieder oxydiert worden sind, müssen sie in den Arbeitsgang zurückgeführt werden

Hierzu dient wiederum ein Gaswaschapparat, der Gay-Lussac-Turm (meist zur Sicherheit zwei solche), in dem die aus den Bleikammern abziehenden Gase durch entgegenrieselnde, kalte, konzentrierte Schwefelsäure von ihren Stickoxyden befreit werden. Die abfließende stickoxydhaltige Säure wird dem auf dem Glover-Turm aufgebrachten Säuregemische zugefügt.

Die **Theorie des Bleikammerverfahrens** hat eine mehr als hundertjährige Geschichte, die sich hauptsächlich an die Namen Clément und Désormes[1336]), Davy[1337]), La Prevostaye[1338]), Gmelin[1339]), Berzelius[1340]), Péligot[1341]), Kolb[1342]), Pelouze und Frémy[1343]), Weber[1344]), Cl. Winkler[1345]), Lunge und dessen Schüler[1346]),[1349]),[1352]), Sorel[1350]) und Raschig[1351]) knüpft.

Dabei ist erstens die Rolle des Wassers gedeutet worden, das außer zur Hydratisierung auch noch dazu dient, die Temperatur niedrig und die Konzentration der entstehenden Schwefelsäure auf dem für die Bildung und Zersetzung der Zwischenprodukte günsigsten Werte zu halten.

Zweitens hat der Mechanismus der Sauerstoffübertragung immer wieder von neuem Erklärungsversuche gezeitigt, ohne daß man bis heute von einer allgemein anerkannten Theorie sprechen könnte. Als wirksame höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs ist fünfwertiger, vierwertiger oder dreiwertiger Stickstoff angenommen worden. Indessen kommt der fünfwertige, also die Salpetersäure, nicht in Betracht, weil diese viel langsamer als salpetrige Säure auf SO_2 oxydierend einwirkt[1344]). Andererseits ist N_2O_3 bei den Temperaturen der Bleikammern in merklichem Betrage nicht vorhanden, sondern in $NO_2 + NO$ gespalten. Wenn man also nicht mit Le Blanc[1347]) annehmen will, daß dieses Gemisch $NO_2 + NO$ infolge sehr rascher Einstellung des Gleichgewichtes chemisch so wirkt, wie N_2O_3, muß man als das wesentliche Oxydationsmittel NO_2 im Gleichgewicht mit seinem Polymerisationsprodukt N_2O_4 ansehen.

Den Hauptstreitpunkt aber bildeten Art und Bedeutung der Zwischenprodukte bei der Sauerstoffübertragung. Von diesen ist zweifellos das wichtigste die Nitrosylschwefelsäure $O=N-O-SO_2(OH)$, die sich in den Bleikammern bei Mangel an Wasser kristallinisch absetzt (Bleikammerkristalle; siehe S. 493).

Nach der Theorie von Lunge verbindet sich Schwefeldioxyd unmittelbar mit dem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und der erforderlichen Menge Wasser zu Nitrosylschwefelsäure, die dann in Nebelform in der Kammer schwebend sich mit dem Wasser der ebenfalls nebelförmigen verdünnten Schwefelsäure zu Schwefelsäure und einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd umsetzt:

$$2\,SO_2 + NO + NO_2 + O_2 + H_2O \rightarrow 2\,HSNO_5$$
$$2\,HSNO_5 + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + NO + NO_2.$$

Das zurückgebildete Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd kann nun wieder als Sauerstoffüberträger wirken.

Für einen regelmäßigen Verlauf der Reaktion ist es notwendig, daß ein großer Überschuß von Sauerstoff vorhanden ist, doch verläuft sie auch dann nicht vollkommen quantitativ, da bestenfalls noch 0,5 Proz. der ursprünglichen Menge Schwefeldioxyd unverändert entweichen. Praktisch ist jedoch der Verlauf als quantitativ anzusehen. Wenn demnach auch kein Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute festzustellen ist, so liegt die Sache in

bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit anders. Hier ist eine stetige Zunahme mit der Temperatur zu erwarten. Tatsächlich wird jedoch ein Maximum bei etwa 90° beobachtet. Die Erklärung dieser Erscheinuug ergibt sich aus Folgendem: Für die Geschwindigkeit der Umsetzung ist von den beiden oben erwähnten katalytischen Reaktionen die Geschwindigkeit der langsameren maßgebend. Dies ist aber die Zersetzung der gebildeten Nitrosylschwefelsäure in flüssigem Wasser, das sich in Form schwebender Tropfen in der Kammer befindet. Die Zahl dieser Tropfen nimmt nun aber mit steigender Temperatur ab, so daß trotz Zunahme der spezifischen Geschwindigkeit infolge der verminderten Gelegenheit zur Zersetzung über eine gewisse Temperatur hinaus im ganzen eine Verlangsamung der Reaktion herauskommt.

Außer der Bildung von Nitrosylschwefelsäure können noch eine ganze Reihe anderer Zwischenreaktionen, die mehr oder weniger beim Kammervorgang nachgewiesen worden sind, eintreten. Es würde zu weit führen, auf alle diese Möglichkeiten, die in einer Arbeit von Trautz[1348]) näher betrachtet worden sind, einzugehen. Hier soll nur eine Reaktion, deren Wichtigkeit auch Lunge[1359]) veranlaßt hat, seine Theorie einer Modifkation zu unterziehen, hervorgehoben werden. Dies ist die Bildung der Sulfonitronsäure oder Nitrosischwefelsäure (H_2SNO_5), der sogenannten „blauen" Verbindung.

Unter Berücksichtigung dieser Reaktion verläuft dann nach Lunge und Berl[1349]) die Schwefelsäurebildung in der Bleikammer vorwiegend auf dem folgenden Wege: Zuerst bildet sich aus SO_2, NO_2 und H_2O Nitrosischwefelsäure (Nitronsulfonsäure, H_2NSO_5)

$$1.\quad SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow ON{\overset{\diagup OH}{}}\cdot SO_3H\,.$$

Diese kann einerseits mit Sauerstoff (2a) andererseits mit NO_2 (2b) in Reaktion treten, je nachdem das eine oder das andere dieser Gase überwiegt. Das Produkt ist in beiden Fällen Nitrosulfonsäure ($O_2N\cdot SO_3H$), die unmittelbar in die damit isomere Nitrosylschwefelsäure $ON\cdot O\cdot SO_3H$ übergeht:

$$2a.\quad 2\,ON{\overset{\diagup OH}{}}—SO_3H + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow 2\,ON\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + H_2O$$

$$2b.\quad 2\,ON{\overset{\diagup OH}{}}—SO_3H + NO_2 \rightarrow 2\,ON\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + NO + H_2O\,.$$

Die Nitrosylschwefelsäure vermag nun wiederum auf verschiedenen Wegen in das Endprodukt Schwefelsäure überzugehen, je nachdem sie mit Wasser oder mit SO_2 in Reaktion tritt.

$$3a.\quad 2\,ON\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + NO + NO_2\,,$$

$$3b.\quad 2\,ON\cdot O\cdot SO_2\cdot OH + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2\,HO\cdot NO\cdot SO_3H.$$

Die nach 3b) gebildete Nitrosischwefelsäure unterliegt wiederum den Reaktionen 2a und 2b oder aber zerfällt nach

$$3c.\quad HO\cdot NO\cdot SO_3H \rightarrow H_2SO_4 + NO\,.$$

Das bei den verschiedenen Reaktionen entstehende NO aber geht durch O_2 wieder in NO_2 über, womit der Kreis geschlossen ist.

Diese Auffassung hat bei den Technikern viel Anklang gefunden und darf wohl als die herrschende gelten.

Im Gegensatz zu Lunge soll nach Raschig[1349a]) die Nitrosylschwefelsäure (die er als Nitrosulfonsäure betrachtet wissen will) bei der Schwefelsäurebildung in der Kammer als Zwischenprodukt keine wesentliche Rolle spielen. Die eigentlich wirksame oxydierende Stickstoffverbindung ist nach Raschig die in der Schwefelsäure gelöste salpetrige Säure $ON \cdot OH$ und in der Hauptsache sollen sich die folgenden Reaktionen abspielen:

1. $2\,NO + H_2O + O \rightarrow 2\,HNO_2$;
2. $HNO_2 + SO_2 \rightarrow ON \cdot SO_3H$ (Nitrososulfonsäure);
3. $HNO_2 + ON \cdot SO_3H \rightarrow NO + HO \cdot NO \cdot SO_3H$ (Nitrosisulfonsäure);
4. $HO \cdot NO \cdot SO_3H \rightarrow H_2SO_4 + NO$.

Gegen diese Auffassung ist besonders die rein hypothetische Natur von $NO \cdot SO_3H$ sowie die Unbeständigkeit von HNO_2 bei hohen Temperaturen ins Feld geführt worden.

Wenn man die Theorieen von Lunge und Raschig vergleichend betrachtet, so findet man auch gemeinsame Züge: in beiden spielt die Bildung der Nitrosisulfonsäure eine wichtige Rolle und auch der unmittellbare Zerfall dieses Stoffes unter Bildung von Schwefelsäure und NO kommt in beiden vor.

Es wäre vermessen, in diesem Streit der Meinungen, der viele Jahre lang von zwei anerkannten Meistern chemischer Forschung geführt wurde, ohne zu einer Einigung zu führen, Partei zu ergreifen. Katalytisch beschleunigte Reaktionen sind in den letzten Jahren mit besonderem Eifer untersucht worden, nicht zuletzt wegen der großen Bedeutung, die ihnen bereits heute auf fast allen Gebieten der chemischen Industrie zukommt und die in stetiger Zunahme begriffen ist.

Je umfangreicher aber unsere experimentellen Kenntnisse katalytischer Reaktionen werden, um so mehr setzt sich die Erkenntnis durch, daß wir von ihrem Verständnis und einer zureichenden Deutung noch sehr weit entfernt sind. Die Annahme von Zwischenprodukten und Zwischenreaktionen, auf der sowohl Lunges wie Raschigs Theorie ruht, ist nach Mittasch *), einem der besten Kenner und erfolgreichsten Förderer dieses Gebietes, auch heute noch ein sehr brauchbares und nützliches Prinzip, aber seine Durchführung stößt auch in recht einfachen Fällen auf erhebliche Schwierigkeiten. Für den höchst verwickelten Fall der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer ist die Mannigfaltigkeit der möglichen Reaktionswege und Zwischenprodukte so groß, daß wohl erst von eingehenden reaktionskinetischen Untersuchungen weitere Aufklärung zu erwarten ist.

Temperatur. Das Reaktionsgemisch im Innern der Bleikammern erwärmt sich stark infolge der Umsetzungen. Da aber an den Außenwänden eine erhebliche Abkühlung stattfindet, so ist das Gemisch im Innern höher temperiert als an den Wänden. An den Stellen höherer Temperatur geht aber auch die Reaktion rascher vor sich als an den kälteren Stellen, was den Temperaturunterschied noch weiter vergrößert.

In dem gesamten Raume muß ferner überall der gleiche Wasserdampfdruck herrschen. Dies ist aber nur möglich, wenn die Flüssigkeitstropfen, die in der Kammer schweben, verschieden konzentrierte Lösungen von

*) Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Ber. d. D. Chem. Ges. **59** (1926), 13.

Schwefelsäure sind, und zwar so, daß die Konzentration der Lösungen von dem Inneren nach den Wänden abnimmt.

Die Verschiedenheit der Temperatur zwischen den inneren und äußeren Teilen der Reaktionsmasse veranlaßt eine aufsteigende Bewegung in der Mitte, eine absteigende dagegen an der Peripherie, was zusammen mit der fortschreitenden Bewegung eine doppelt spiralige Bewegung durch die Kammer zur Folge hat.

Eine weitere Folge dieser Bewegung ist eine Verminderung des Temperaturunterschieds zwischen innen und außen. Die Lösungstropfen nehmen bei ihrem Wege nach den kälteren Stellen Wasser auf und verdünnen sich dabei soweit, wie es zur Aufrechthaltung eines konstanten Wasserdampfdruckes erforderlich ist.

Aus dieser Darstellung des Verlaufes ersieht man, daß eine einheitliche Behandlung der Vorgänge in der Bleikammer vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkte aus nicht möglich ist.

Theoretisch lassen sich für den Kammervorgang keine Temperaturen festlegen. Erfahrungsgemäß nimmt die Temperatur vom Eintritt der Gase an in jeder Kammer und von Kammer zu Kammer ab (erste Kammer 65^0 bis 50^0, zweite Kammer 60^0—40^0, dritte Kammer 40^0—30^0, nach Lunge).

Kreislauf der Stickoxyde. Die bei dem Bleikammerverfahren aus der letzten Kammer entweichenden Gase enthalten viel Stickoxyde, die, um nicht ungenutzt zu entweichen, absorbiert werden müssen. Zu diesem Zwecke hat Gay Lussac bereits 1827 vorgeschlagen, die Gase mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung zu bringen, welche die Salpetergase in Form von Nitrosylschwefelsäure vollständig bindet. Es hat aber noch bis zum Jahre 1842 gedauert, bis diese Erfindung in die Praxis umgesetzt wurde. Der Absorptionsapparat hat die Form eines 12—15 m hohen Turmes mit Bleiwänden, der in der Regel mit Koks gefüllt ist, an dem die konzentrierte Säure von mindestens 78—82 Proz. H_2SO_4 herabrieselt und infolge der hierdurch geschaffenen großen Oberfläche die von unten heraufsteigenden Gase rasch und sicher von den in ihnen enthaltenen Stickoxyden befreit. Die Absorptionsreaktionen im Gay-Lussac-Turm sind die beiden folgenden:

1. Schwefelsäure und salpetrige Säure treten unter Wasserbildung zu Nitrosylschwefelsäure zusammen:

$$2H_2SO_4 + N_2O_3 \rightarrow 2HNSO_5 + H_2O.$$

2. Schwefelsäure absorbiert Stickstoffdioxyd unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure:

$$H_2SO_4 + N_2O_4 \rightarrow HNSO_5 + HNO_3.$$

Die den Gay-Lussac-Turm verlassende heiße, verdünnte nitrose Säure muß nunmehr von den in ihr gelösten Stickoxyden befreit, konzentriert und gekühlt werden. Alle diese Funktionen übt der Glover-Turm aus, durch den die Säure nun hindurchgeleitet wird. Er leistet aber noch mehr, wie aus einer genaueren Betrachtung seiner Wirkungsweise hervorgeht. Der Apparat ist von dem englischen Fabrikanten John Glover im Jahre 1859 erfunden worden, bis zu seiner allgemeinen Einführung sind jedoch noch mehr als 10 Jahre verstrichen. Der 7—8 m hohe Turm wird aus Lava oder säurefesten Ziegeln oder Steingut erbaut und erhält, da er gas- und flüssigkeitsdicht sein muß, eine Umhüllung von Blei. Das Innere ist mit säure-

beständigen Steinen ausgesetzt, an denen die heiße, nitrose Säure zusammen mit Salpetersäure herunterrieselt. Ihr entgegen steigen die Röstgase. Das darin enthaltene Schwefeldioxyd reagiert in dem unteren Teile des Turmes mit der Säure unter Bildung von Schwefelsäure und Stickoxyd:

$$2\,HNSO_5 + SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Die Mischung von Schwefeldioxyd und Stickoxyd wird dann in die Bleikammern weitergeleitet. Das im Turme aufsteigende Stickoxyd verbindet sich zum Teil aufs neue mit dem Schwefeldioxyd und Sauerstoff der Röstgase zu Nitrosylschwefelsäure und pendelt so zwischen dem oberen und unteren Teile des Turmes hin und her:

$$2\,NO + 2\,SO_2 + H_2O + 3\,O \rightarrow 2\,HNSO_5.$$

Wie man sieht, wird hierbei neue Schwefelsäure, und zwar ein erheblicher Bruchteil (ca. 16 Proz.) der insgesamt fabrizierten Säuremenge, gebildet, da ja die nitrose Säure im unteren Teile des Turmes wieder denitriert wird. Die Temperatur steigt selbst bei der zuletzt formulierten Reaktion nie über 130^0, da die hierbei auftretende starke Reaktionswärme dazu dient, Wasser zu verdampfen und somit die Säure auf 78—82 Proz. zu konzentrieren. Der so gewonnene heiße Wasserdampf findet weiter Verwendung in den Bleikammern.

Andere Verfahren. Dem Bleikammerverfahren verwandt ist das von Opel, der Kiesofengase auf Nitrosylschwefelsäure wirken läßt, wobei das Schwefeldioxyd vollständig zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die bei diesem Vorgange entstehenden niederen Stickoxyde werden in Schwefelsäure von 78 Proz. wieder zu Nitrosylschwefelsäure gebunden, die dann von neuem Verwendung findet. Beide Reaktionen werden im großen in einer Reihe von Türmen ausgeführt und liefern eine Schwefelsäure von 78 Proz. Gehalt.

Über die technische Ausführung siehe bei Hartmann[1353]).

SO_2-HNO_3-Verfahren. Die Übertragung von Sauerstoff auf Schwefeldioxyd durch Stickstoffverbindungen zum Zwecke der Schwefelsäureerzeugung kann auch durch Einwirkung von gasförmiger Salpetersäure auf Schwefeldioxyd erfolgen. Man läßt Salpetersäure bei 35^0—65^0 C in großem Überschuß auf Schwefeldioxyd einwirken, wobei die Reaktion fast augenblicklich quantitativ verläuft. Ein auch nur geringer Rest von Schwefeldioxyd würde die nun folgende Oxydation der Stickoxyde zu Salpetersäure so unvollständig verlaufen lassen, daß große Verluste an Stickstoff entstehen würden. Diese Reaktion, die bei tieferer Temperatur vorgenommen werden muß als die erste, bedarf längerer Zeit (mehrere Minuten). Die Absorption der zurückgebildeten Salpetersäure erfolgt bei Temperaturen unter 30^0 C in Wasser, dem eine möglichst große Oberfläche gegeben wird. Das Verfahren liefert eine stärkere Säure als das gewöhnliche Bleikammerverfahren, da man eine Schwefelsäure von 71,6 bis 75 Proz. erhält (Griesheimer Verfahren).

Konzentrieren der Schwefelsäure. Die mit dem Bleikammerverfahren gewonnene Schwefelsäure, die einen Prozentgehalt an H_2SO_4 von 62,5 bis 76,5 Proz. hat, ist zwar für manche Zwecke konzentriert genug, muß jedoch für verschiedene Anwendungen noch auf eine höhere Konzentration gebracht werden. Das jeweilig angewendete Verfahren richtet sich nach dem Grade, bis zu dem die Konzentrierung getrieben werden soll, da die Widerstandsfähigkeit des Materials der Geräte von dem Prozentgehalt und der Temperatur, bei der die Konzentrierung ausgeführt wird, abhängt.

Für Säuren bis zu 78 Proz. wird meistens in Bleipfannen eingedampft, die entweder durch Feuerung oder mit Dampfschlangen aus Bleirohr geheizt werden. Soll die Konzentrierung über das spezifische Gewicht 1,76 (82,5 Proz.) hinaus getrieben werden, so muß das Eindampfen im Vakuum stattfinden, wenn Bleigefäße benutzt werden. Andernfalls müssen Gefäße aus widerstandsfähigeren Materialien wie Platin, Glas, Porzellan oder Quarz Verwendung finden. Platinapparate sind kostspielig sowohl durch den Wert des Metalls als durch den durch Vergoldung allerdings vermeidbaren Verlust, den sie erleiden, wenn die Konzentration auf 97—98 Proz. H_2SO_4 getrieben wird. Glasgefäße sind noch mehr als Porzellan- und Quarzgefäße zerbrechlich. Man ist deshalb seit einer Reihe von Jahren dazu übergegangen, zur Konzentrierung gußeiserne Kessel zu verwenden, die allerdings mit Säure von wenigstens 93—94 Proz. H_2SO_4 beschickt werden müssen, da schwächere Säure das Eisen angreift. In diesen Apparaten kann die Säure bis auf 98 Proz. konzentriert werden.

Neben diesen allgemein benutzten Verfahren zur Konzentrierung der Schwefelsäure sind noch verschiedene andere in Gebrauch, wie Anwendung von heißer Luft oder Erhitzung im Vakuum.

Die Herstellung von wasserfreier Schwefelsäure (Monohydrat), die in der Technik, besonders bei der Fabrikation von Sprengstoffen, gebraucht wird, läßt sich durch Eindampfen nicht allein bewerkstelligen, da man hierbei über 98,5 Proz. nicht hinauskommt. Vor der Ausarbeitung des Kontaktverfahrens half man sich durch Vermischen der 98,5proz. Säure mit Oleum. Die Kostspieligkeit dieses Verfahrens veranlaßte Lunge[1353a]) dazu, die Darstellung des Monohydrats durch Ausfrierenlassen dieser Verbindung vorzuschlagen. Wie aus der S. 474 gegebenen Tabelle der Gleichgewichte von Schwefelsäure und Wasser hervorgeht, kristallisiert das reine Monohydrat bei $+10{,}0^0$, so daß es wohl möglich ist, auf diese Weise schwächere Säure auf diesen hohen Gehalt zu konzentrieren. Mit der Einführung des Kontaktverfahrens hat aber diese Darstellungsweise ebenfalls ihre Bedeutung verloren.

Die Konzentrierung der Schwefelsäure kann auch auf elektrolytischem Wege erfolgen, wenn eine Stromdichte von 0,1 Amp/cm^2 nicht überschritten wird. Das in der Säure enthaltene Wasser wird durch Elektrolyse entfernt und man erhält bis zu 45 Proz. Schwefeltrioxyd enthaltendes Oleum.

Reinigung. Die im Kammerverfahren aus gerösteten Kiesen hergestellte Schwefelsäure enthält stets Verunreinigungen, deren weitgehende Beseitigung für viele Verwendungszwecke erwünscht oder notwendig ist. Die wichtigsten Verunreinigungen sind: Arsen in beiden Oxydationsstufen, Selen, Salpetersäure und salpetrige Säure. Daneben kommen noch vor Antimon, Eisen, Blei, Zink, Kupfer, Quecksilber und einige andere Metalle. Wird die Säure in Platingefäßen konzentriert, so findet sich auch dieses Metall darin. Solche Säure darf ebenso wie chlorhaltige nicht für Akkumulatoren verwendet werden.

Die ungelösten festen Verunreinigungen lassen sich in genügendem Grade durch mechanische Klärung beseitigen. Die Reinigung durch Destillation, wobei alle nicht flüchtigen Stoffe, darunter auch die Arsensäure, vollständig im Rückstande bleiben, kommt für den Großbetrieb nicht in Frage. Zur Entfernung des Arsens aus der Schwefelsäure wird in der Regel einer der beiden folgenden Wege eingeschlagen. Entweder wird das Arsen als $AsCl_3$, das bereits unterhalb des Siedepunkts der Schwefelsäure

durch Erwärmen ausgetrieben werden kann, entfernt, indem die Säure mit Salzsäure oder Kochsalz erhitzt wird[1354],[1355]), oder es wird zugleich mit anderen Metallen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelarsen ausgefällt. Das gleiche kann man mit Bariumthiosulfat erreichen, das bei 80°—100° mit arseniger Säure nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 3BaS_2O_3 \rightarrow As_2S_3 + 3BaSO_4$$

reagiert, wobei nur unlösliche Verbindungen gebildet werden, die quantitativ ausfallen.

Die Stickstoffverbindungen, die im Gloverturm nicht ganz ausgetrieben worden sind, werden am besten durch Behandlung mit Ammoniumsulfat (Pelouze[1356])) beseitigt. Sowohl salpetrige Säure, wie Salpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Stickstoffdioxyd werden durch diese Verbindung zu freiem Stickstoff reduziert und so aus der Schwefelsäure entfernt.

Um aus der Kammersäure absolut reine Schwefelsäure zu gewinnen, ist es notwendig, sie der fraktionierten Destillation zu unterwerfen. Die mittlere etwa $^9/_{10}$ der angewendeten Menge umfassende Fraktion ist als ganz rein anzusehen.

Die nach dem Kontaktverfahren hergestellte Schwefelsäure enthält Verunreinigungen, die sich durch Behandlung mit einem Oxydationsmittel (Bleisuperoxyd, dagegen nicht Salpetersäure, Permanganate oder Wasserstoffperoxyd) beseitigen lassen und die vermutlich organischer Natur sind.

Physikalische Eigenschaften der Schwefelsäure.

Nach einem alten Herkommen werden die Mischungen von Schwefeltrioxyd und Wasser in rauchende Schwefelsäure (Oleum) und Schwefelsäure (bezw. verdünnte Schwefelsäure) unterschieden. Da jedoch zwischen beiden Mischungskomplexen ein stetiger Übergang stattfindet, so erscheint es nicht mehr begründet, diese Trennung aufrechtzuerhalten. Es werden deshalb im folgenden die Eigenschaften aller beide Komponenten enthaltenden Mischungen im Zusammenhange behandelt werden. Wohl bei keinem Stoffe, außer vielleicht beim Wasser, sind die physikalischen Eigenschaften so oft und so eingehend untersucht worden wie bei den Mischungen von Schwefeltrioxyd und Wasser. Da eine Berücksichtigung sämtlicher Messungsergebnisse einen ungebührlich großen Raum beanspruchen würde, kann nur eine Auswahl aus dem vorliegenden Material gegeben werden, die aber immerhin schon so umfangreich ist, daß einige Worte über die bei der Gruppierung maßgebenden Gesichtspunkte gesagt werden müssen. Zuerst werden behandelt die physikalischen Eigenschaften des Systems SO_3—H_2O, die sich auf eine Phase allein beziehen, und zwar getrennt nach den Aggregatzuständen: gasförmig, fest und flüssig. Es folgen dann alle thermochemischen Daten, die sich ihres inneren Zusammenhanges wegen wohl nicht trennen lassen; ihnen schließen sich die Eigenschaften der zweiphasigen Systeme SO_3—H_2O an, deren theoretische Behandlung vielfach die Kenntnis der thermischen Daten voraussetzt. Den Schluß bildet das Verhalten der Schwefelsäure als Lösungsmittel.

Eigenschaften der gasförmigen Schwefelsäure.

Da die Tensionen der Schwefelsäure bei den zweiphasigen Systemen besprochen werden, kommt hier der Gaszustand allein als solcher in Betracht,

der wenig untersucht ist. Wegen des bei gewöhnlicher Temperatur niedrigen Dampfdrucks kommen für die Messungen nur höhere Temperaturen in Frage, bei denen bereits eine merkliche Dissoziation in Trioxyd und Wasser vorhanden ist.

Das Gleichgewicht der Schwefelsäuredissoziation im Gasraume:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows SO_3 + H_2O$$

wurde von M. Bodenstein und H. Katayama[1414]) mit Hilfe des Ladenburg-Lehmannschen[1415]) Manometers in dem Temperaturintervall von 340 bis 480° C untersucht. Um das Manometer chemisch weniger angreifbar und auch höheren Temperaturen gegenüber widerstandsfähiger zu machen, wurde es aus Quarzglas angefertigt. Die Anwendung des Nernstschen Wärmetheorems auf diesen Dissoziationsvorgang gibt eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen, wenn man der vereinfachten Nernstschen Formel die folgende Gestalt gibt:

$$\log K_c = -\frac{22850}{4{,}571\,T} + 0{,}75 \log T - 5{,}7 \cdot 10^{-4}\,T + 4{,}086, \text{ wo } K_c = \frac{(H_2O)\,(SO_3)}{(H_2SO_4)} \text{ ist,}$$

in der das Glied mit T der Änderung der spezifischen Wärme der reagierenden Komponenten Rechnung trägt. Die Dissoziation des H_2SO_4-Dampfes beträgt bei 350° C 50 Proz., für andere Temperaturen lassen sich die Dissoziationsgrade aus der Formel berechnen.

Die spezifische Wärme des Schwefelsäuredampfes ist von den gleichen Forschern zu 6,6 + 0,018 T bestimmt worden.

Eigenschaften der festen Schwefelsäure (Hydrate).

Aus den weiter unten behandelten Gleichgewichten von Schwefelsäure mit Wasser läßt sich die Existenz von 6 festen Hydraten folgern, deren Eigenschaften erst zum Teil untersucht sind. Eine Zusammenstellung der Schmelzpunktbestimmungen die an diesen 6 Hydraten ausgeführt sind, ist in der folgenden Tabelle gegeben.

Hydrat	Schmelzpunkt	Beobachter	
$4SO_3 \cdot H_2O$	+ 0.5°	Knietsch	1251)
	+ 4,0°	Giran	1558)
$H_2S_2O_7$	+ 35°	Marignac	1557)
	+ 36°	Knietsch	1251)
	+ 35°	Giran	1558)
H_2SO_4	+ 10,5°	Marignac	
	+ 10,35°	Pfaundler u. Schnegg	1552)
	+ 10,1 bis + 10,6°	Mendelejew u. Pawlow	1565)
	+ 10,5°	Thilo	1554)
	"	Pictet	1559)
	+ 10°	Knietsch	
	+ 10,46°	Hantzsch	1560)
	+ 10,43° bis 10,45°	Lichty	1561)
	+ 10,49°	Brönsted	1562)
	+ 10,35°	Biron	1556)

Hydrat	Schmelzpunkt	Beobachter	
$H_2SO_4 + H_2O$	+ 8,5°	Marignac	
	+ 8,81°	Pfaundler u. Schnegg	
	+ 8,53°	Pickering	1653)
	+ 8,52°	Biron	
	+ 8,53°	Lespieau	1563)
	+ 8,62°	Brönsted	
	+ 9,5°	Giran	
	+ 8,55°	Konowaloff	1564)
$H_2SO_4 + 2\,H_2O$	− 38,9°	Biron	
	− 36,7°	Giran	
$H_2SO_4 + 4\,H_2O$	− 25°	Pickering	
	− 29,0°	Biron	

Der Schmelzpunkt des Hydrats H_2SO_4 ist am häufigsten von allen Hydraten des Schwefeltrioxyds bestimmt worden. Die gefundenen Werte liegen zwischen 10° und 10,6°. Der Schwerpunkt der Bestimmungen liegt bei etwa 10,45°, doch ist kein ausreichender Grund vorhanden, der ein Ausschließen der abweichenderen Werte rechtfertigen könnte. Das Erstarren des geschmolzenen Hydrats wird leicht durch Unterkühlung bis zu mehreren Graden verhindert, die aber durch Berührung mit festen Kristallen derselben Substanz aufgehoben wird, wobei die Temperatur auf den Gefrierpunkt steigt (Marignac).

Eine relativ gute Übereinstimmung zeigen die Messungen des Schmelzpunkts des Hydrats $2\,SO_3 \cdot H_2O = H_2S_2O_7$, die von Marignac, Knietsch und Giran herrühren. Sehr zweifelhaft sind dagegen noch die Ergebnisse der Bestimmungen für das Hydrat $4\,SO_3 \cdot H_2O$, die um $3^1/_2$° differieren.

Sehr häufig untersucht ist ebenfalls der Schmelz- bzw. Gefrierpunkt des Hydrats H_2SO_4, H_2O. Unter den ältesten Werten finden sich nur zwei, die von Marignac und Pfaundler und Schnegg, welche mit den neueren übereinstimmen, die anderen (von Dalton, Lunge, Wackenroder, Thilo, Pictet und anderen) weichen zum Teil nach unten so beträchtlich von den hier mitgeteilten Werten ab, daß auf ihre Wiedergabe verzichtet wurde. Auffallend ist der hohe Wert von Giran, der aber seiner verhältnismäßigen Neuheit wegen Berücksichtigung gefunden hat. Auch die Schmelze dieses Hydrats zeigt nach Jacquelain eine bis zu —35° C gehende Unterkühlung.

Für das Trihydrat H_2SO_4, $2\,H_2O$ existieren nur zwei Messungen, die ziemlich differieren, zwischen denen deshalb eine Entscheidung nicht möglich ist. Zu ungunsten der Zahl von Giran spricht, daß er auch für das Dihydrat einen von denen der anderen Beobachter abweichenden Wert gefunden hat.

Auch für das Pentahydrat liegen noch Messungen vor, eine ältere von Pickering und eine neuere von Biron. Hier ist es wohl nicht zweifelhaft, daß der letzteren, welche den Schmelzpunkt um 4° tiefer bestimmt als die erstere, der Vorzug zu geben ist.

Von allen festen Hydraten der Schwefelsäure ist die Dichte anscheinend nur für das Dihydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ und zwar von Bineau[1366]) bei 0° zu 1,951 bestimmt worden.

Die spezifische Wärme des Monohydrats (H_2SO_4) im festen und flüssigen Zustande ist von Pickering[1140]) bestimmt worden. Er fand für das feste Hydrat bei —30° 0,2349 bei 0° 0,2721, für das flüssige Hydrat bei 20° 0,345 bei 50° 0,358. Auffallend ist der große Temperaturkoeffizient des festen in der Nähe von 0°, was vielleicht mit der Nähe des Schmelzpunkts zusammenhängt. Die spezifische Wärme des flüssigen Hydrats ist außer von Pickering noch von anderen Forschern untersucht worden, doch stimmen die Ergebnisse, die im folgenden zusammengestellt sind, besser unter sich als mit denen Pickerings überein. Die großen Abweichungen der Resultate Pickerings erklären sich vielleicht aus einem kleinen Wassergehalt der Säure, der von erheblichem Einfluß auf die spezifische Wärme ist.

t °C	Sp. W. von H_2SO_4, fl.	Autor
16–20	$0{,}331_5$	Marignac[1441])
20—56	0,336	"
5—22	0,332	Cattaneo[1442])
	$0{,}335_2$	Biron[1443])

Eine durch Hantzsch[1462]) veröffentlichte Messung von Knietsch lieferte für die spezifische Wärme des festen Hydrats den Wert 0,2665 zwischen —20° C und dem Schmelzpunkte, eine Zahl, die sich in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Pickering befindet.

Bei den älteren Messungen von Pfaundler[1444]) ist besonders das Ergebnis in dem Temperaturintervall von 22—80° wegen des sicher zu hohen Wertes von c nicht einwandfrei; für das Intervall von 80—170° wollen wir den Temperaturkoeffizienten anführen, der konstant zu sein scheint und sich zu 0,00016 ergibt.

Eigenschaften der flüssigen Schwefelsäure.

Am eingehendsten sind die physikalischen Eigenschaften der flüssigen H_2SO_4 und ihrer Mischungen mit Wasser oder SO_3 untersucht, deren Kenntnis von der größten Wichtigkeit ist. Zunächst folgen die mechanischen Eigenschaften, Dichte, Kontraktion, Ausdehnung, Zähigkeit, Oberflächenspannung und Diffusion.

Dichte (spez. Gew.) von Schwefelsäure aller Konzentrationen.

a) Rauchende Schwefelsäure.

Durch Vermischen von SO_3 mit Wasser erhält man je nach der Menge des Wassers entweder Oleum oder Schwefelsäure verschiedener Konzentration, und zwar wird das Konzentrationsbereich von 100 Proz. SO_3 bis 81,63 Proz. SO_3 ($= H_2SO_4$) als „rauchende Schwefelsäure" (Oleum), das übrige Gebiet als gewöhnliche Schwefelsäure bezeichnet.

Die beiden einzigen größeren Tabellen für das spezifische Gewicht des Oleums, welche wir haben, nämlich die von Cl. Winkler[1357]) und die von Knietsch[1251]), weichen an mehreren Punkten nicht unerheblich voneinander ab. Der Umstand jedoch, daß auch die in der Winklerschen Tabelle enthaltenen Werte für Schwefelsäuren von weniger als 81,63 Proz. SO_3 gegenüber allen anderen sicher festgestellten Werten für die gleichen Konzentrationen Unterschiede aufweisen, beweist, daß zum mindesten die Winklerschen Angaben nicht den höchsten Grad der Genauigkeit besitzen. Die Ergebnisse beider Beobachter, die bei Knietsch ein bedeutend größeres Konzentrationsintervall umfassen als bei Winkler, mögen hierunter folgen.

Spez. Gewicht von rauchender Schwefelsäure nach Winkler[1357]).

Proz. SO_3	Spez. Gew. ($s\,t/15$) bei				
	15°	20°	25°	30°	35°
81,37	1,8446	1,8400	1,8353	1,8307	1,8262
81,91	1,8509	1,8466	1,8418	1,8371	1,8324
82,17	1,8571	1,8522	1,8476	1,8432	1,8385
82,94	1,8697	1,8647	1,8595	1,8545	1,8498
83,25	1,8790	1,8742	1,8687	1,8640	4,8592
83,84	1,8875	1,8823	1,8767	1,8713	1,8661
84,12	1,8942	1,8888	1,8833	1,8775	1,8722
84,33	1,8990	1,8940	1,8890	1,8830	1,8772
84,67	1,9034	1,8984	1,8930	1,8874	1,8820
84,99	1,9095	1,9042	1,8986	1,8932	1,8866
85,14	1,9121	1,9053	1,8993	1,8948	1,8892
85,54	1,9250	1,9193	1,9135	1,9082	1,9023
85,88	1,9368	1,9310	1,9280	1,9187	1,9122
86,51	1,9447	1,9392	1,9334	1,9279	1,9222
86,72	1,9520	1,9465	1,9402	1,9338	1,9278
87,03	1,9584	1,9528	1,9466	1,9406	1,9340
87,46	1,9632	1,9573	1,9518	1,9457	1,9398
88,82	fest	fest	1,9740	1,9666	1,9600

Spez. Gew. (s t/15) von rauchender Schwefelsäure nach Knietsch[1251])

Proz. SO_3	s t/15° bei 15°	35°	45°	Proz. SO_3	s t/15° bei 15°	35°	45°
81,63*)	1,850	1,8186	1,822	91,18		1,9749	
81,99		1,8270		91,55		1,9760	
82,36		1,8360		91,91		1,9772	
82,73		1,8425		92,28		1,9754	
83,09		1,8498		92,65*)	2,020	1,9738	1,959
83,46*)	1,888	1,8565	1,858	93,02		1,9709	
83,82		1,8627		93,38		1,9672	
84,20		1,8692		93,75		1,9636	
84,56		1,8756		94,11		1,9600	
84,92		1,8830		94,48*)	2,018	1,9564	1,942
85,30*)	1,920	1,8919	1,887	94,85		1,9502	
85,66		1,9020		95,21		1,9442	
86,03		1,9092		95,58		1,9379	
86,40		1,9158		95,95		1,9315	
86,76		1,9220		96,32*)	2,008	1,9251	1,890
87,14*)	1,957	1,9280	1,920	96,69		1,9183	
87,50		1,9338		97,05		1,9115	
87,87		1,9405		97,42		1,9046	
88,24		1,9474		97,78		1,8980	
88,60		1,9534		98,16*)	1,990	1,8888	1,864
88,97*)	1,979	1,9584	1,945	98,53		1,8800	
89,33		1,9612		98,90		1,8712	
89,70		1,9643		99,26		1,8605	
90,07		1,9672		99,63		1,8488	
90,44		1,9702		100,00*)	1,984	1,8370	1,814
90,81*)	2,009	1,9733	1,964				

Nach den Messungen von Knietsch zeigt, wie man aus der Tabelle ersieht, die Dichte der rauchenden Schwefelsäure eine eigenartige Abhängigkeit von dem Gehalte an SO_3, und zwar tritt in der Nähe des Gehalts von 92,65 Proz. ein Maximum auf. Die Zahlen der Tabelle erwecken den Anschein, als ob dieses Maximum sich mit der Temperatur verschöbe. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß diese Verschiebung nur eine scheinbare ist und nur dadurch hervorgerufen wird, daß für die Temperaturen 15° und 45° nicht genug Werte bestimmt sind, um die Lage des Maximums genügend scharf hervortreten zu lassen.

b) Wässerige Schwefelsäure.

Außerordentlich zahlreich sind die Bestimmungen der Dichte von Schwefelsäurelösungen in dem Gebiete von 0 bis 81,63 Proz. SO_3, und zwar nicht nur für einzelne Konzentrationen, sondern auch für den ganzen Bereich. Eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die Eigenschaften der Schwefelsäure, welche auch besonders die Dichte berücksichtigt, findet sich bei Domke[1358]), auf die deshalb hinsichtlich aller bis zum Jahre 1902 erschienenen Untersuchungen verwiesen sei. In neuerer Zeit sind noch Tabellen

*)						
Gesamt-SO_3:	81,63	83,46	85,30	87,14	88,97	
Freies SO_3:	0	10	20	30	40	
Gesamt-SO_3:	90,81	92,65	94,48	96,32	98,16	100,00 Proz.
Freies SO_3:	50	60	70	80	90	100 Proz.

und Messungen über die Dichte von Schwefelsäure-Wassergemischen von W. C. Ferguson[1359]), H. C. Jones und seinen Mitarbeitern[1360]), Cameron und Robinson[1361]), sowie von D. Sidersky[1362]) veröffentlicht worden.

Es ist unmöglich, die Beobachtungen aller dieser Forscher hier zu verwerten, zumal sie oft aus nicht ersichtlichen Gründen voneinander abweichen. Die Messungen von Domke scheinen die exaktesten zu sein, weshalb ein Auszug aus der von ihm (und Bein) gegebenen Tabelle hier folgen möge.

Diese Messungen umfassen das Temperaturgebiet von 0 bis 50^0 und alle Schwefelsäure-Wassergemische von 0 bis 100 Proz. H_2SO_4. Die ersten Spalten der Tabelle geben außer dem Prozentgehalt an H_2SO_4 unter m die auf 1 Mol H_2SO_4 vorhandenen Mole H_2O und unter n die Molekular-Normalität der betreffenden Lösung. Die Werte für die Dichte zeigen zunächst eine beschleunigte und von etwa 80 Proz. H_2SO_4 an eine verlangsamte Zunahme, bis schließlich nach einem Maximum bei 97,25 Proz. für die letzten 3 Proz. ein Abfall eintritt. Nach G. Lunge und M. Isler[1363]) bzw. Lunge und Naef[1364]) liegt dieses Maximum bei 97,70 Proz.

Außer dem Maximum der Dichte befindet sich sehr nahe bei 100 Proz. H_2SO_4 noch ein Minimum, das sich nicht nach allen Untersuchungen bei genau dem gleichen Prozentgehalt ergibt. Selbst geringfügige Verunreinigungen der Säure beeinflussen die Dichte bereits merklich, und auch ein Fehler in der Gehaltsbestimmung von nur 0,1 Proz. verschiebt bereits die Dichte um eine Einheit in der dritten Dezimale. Die Lage des Minimums ergibt sich nach den besten Messungen zu 99,5 Proz. bei W. Kohlrausch[1365]), Knietsch[1251]) und Normaleichungskommission[1358]). Die Dichte an diesem Punkte ergibt sich übereinstimmend zu 1,8377.

Spez. Gewicht ($s^{t^0}/4^0$) von Schwefelsäure-Wassergemischen (nach Domke).

m	n_{15^0}	Proz. H_2SO_4	0^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	50^0
∞	0,000	0	0,9999	0,9997	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957	0,9881
538,84	$0,102_5$	1	1,0075	1,0069	1,0061	1,0051	1,0038	1,0022	0,9944
206,70	$0,206_5$	2	1,0147	1,0138	1,0129	1,0118	1,0104	1,0087	1,0006
175,99	0,312	3	1,0219	1,0206	1,0197	1,0184	1,0169	1,0152	1,0067
130,63	$0,418_5$	4	1,0291	1,0275	1,0264	1,0250	1,0234	1,0216	1,0129
103,41	$0,526_5$	5	1,0364	1,0344	1,0332	1,0317	1,0300	1,0281	1,0192
85,27	0,636	6	1,0437	1,0414	1,0400	1,0384	1,0367	1,0347	1,0256
72,31	0,747	7	1,0511	1,0485	1,0469	1,0453	1,0434	1,0414	1,0321
62,59	$0,859_5$	8	1,0585	1,0556	1,0539	1,0522	1,0502	1,0482	1,0386
55,03	$0,973_5$	9	1,0660	1,0028	1.0610	1,0591	1,0571	1,0549	1,0451
48,99	1,089	10	1,0735	1,0700	1,0681	1,0661	1,0640	1,0617	1,0617
44,04	1,206	11	1,0810	1,0773	1,0753	1,0731	1,0709	1,0686	1,0584
39,91	$1,324_5$	12	1,0886	1,0846	1,0825	1,0803	1,0780	1,0756	1,0651
36,43	$1,444_5$	13	1,0962	1,0920	1,0898	1,0874	1,0851	1,0826	1,0719
33,43	1,566	14	1,1039	1,0994	1,0971	1,0947	1,0922	1,0897	1,0788
30,84	1,689	15	1,1116	1,1069	1,1045	1,1020	1,0994	1,0968	1,0857
28,58	1,814	16	1,1194	1,1145	1,1120	1,1094	1,1067	1,1040	1,0927
26,57	$1,940_5$	17	1,1272	1,1221	1,1195	1,1168	1,1141	1,1113	1,0998
24,80	$2,068_5$	18	1.1351	1,1298	1,1270	1,1243	1,1215	1,1187	1,1070
23,20	2,198	19	1,1430	1,1375	1,1347	1,1318	1,1290	1,1261	1,1142
21,77	$2,239_5$	20	1,1510	1,1453	1,1424	1,1394	1,1365	1,1335	1,1215

Spec. Gewicht $(s^{t^0}/4^0)$ von Schwefelsäure-Wassergemischen (nach Domke).
(Fortsetzung)

m	n_{15^0}	Proz. H_2SO_4	0^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0	50^0
20,48	2,462$_5$	21	1,1590	1,1531	1,1501	1,1471	1,1441	1,1411	1,1288
19,30	2,597	22	1,1670	1,1609	1,1579	1,1548	1,1517	1,1486	1,1362
18,22	2,733$_5$	23	1,1751	1,1688	1,1657	1,1626	1,1594	1,1563	1,1437
17,24	2,872	24	1,1832	1,1768	1,1736	1,1704	1,1672	1,1640	1,1512
16,33	3,012	25	1,1914	1,1848	1,1816	1,1783	1,1751	1,1718	1,1588
15,49	3,153$_5$	26	1,1996	1,1929	1,1896	1,1863	1,1829	1,1796	1,1665
14,72	3,297	27	1,2078	1,2010	1,1976	1.1942	1,1909	1,1875	1,1742
14.00	3,442	28	1,2161	1,2091	1,2057	1,2023	1,1989	1,1955	1,1820
13,33	3,589	29	1,2243	1,2173	1,2138	1,2104	1,2069	1,2035	1,1898
12,70	3,738	30	1,2326	1,2255	1,2220	1,2185	1,2150	1,2115	1,1978
12,12	3,888$_5$	31	1,2410	1,2338	1,2302	1,2267	1,2232	1,2196	1,2057
11,57	4,041	32	1,2493	1,2421	1,2385	1,2349	1,2314	1,2278	1,2137
11,05	4.195	33	1,2577	1,2504	1,2468	1,2432	1,2396	1,2360	1,2219
10,56	4,351	34	1,2661	1,2588	1,2552	1,2515	1,2479	1,2443	1,2300
10,11	4,509	35	1,2746	1,2672	1,2636	1,2599	1,2563	1,2527	1,2383
9,68	4,669	36	1,2831	1,2757	1,2720	1,2684	1,2647	1,2610	1,2466
9,27	4,831	37	1,2917	1,2843	1,2806	1,2769	1,2732	1,2695	1,2549
8,88	4,994$_5$	38	1,3004	1,2929	1,2891	1,2854	1,2817	1,2780	1,2634
8,51	5,161	39	1,3091	1,3016	1,2978	1,2941	1,2904	1,2866	1,2719
8,16	5,328$_5$	40	1,3179	1,3103	1,3065	1,3028	1,2991	12,953	1,2806
7,83	5,498$_5$	41	1,3267	1,3191	1,3153	1,3116	1,3078	1,3041	1,2893
7,52	5,670$_5$	42	1,3357	1,3280	1,3242	1,3204	1,3167	1,3129	1,2981
7,22	5,845	43	1,3447	1,3370	1,3332	1,3294	1,3256	1,3218	1,3070
6,93	6,021$_5$	44	1,3538	1,3461	1,3423	1,3384	1,3346	1,3309	1,3160
6,65	6,200$_5$	45	1,3631	1,3553	1,3514	1,3476	1,3438	1,3400	1,3250
6,39	6,382	46	1,3724	1,3646	1,3607	1,3569	1,3530	1,3492	1,3342
6,14	6,565$_5$	47	1,3819	1,3740	1,3701	1,3663	1,3624	1,3586	1,3435
5,90	6,752	48	1,3915	1,3836	1,3796	1,3757	1,3719	1,3680	1,3528
5,67	6,940$_5$	49	1,4012	1,3932	1,3893	1,3853	1,3814	1,3776	1,3623
5,44	7,132	50	1,4110	1,4030	1,3990	1,3951	1,3911	1,3872	1,3719
5,23	7,326	51	1,4209	1,4128	1,4088	1,4049	1,4009	1,3970	1,3816
5,02	7,522$_5$	52	1,4310	1,4228	1,4188	1,4148	1,4109	1,4069	1,3914
4,83	7,721$_5$	53	1,4411	1,4330	1,4289	1,4249	1,4209	1,4169	1,4013
4,64	7,923	54	1,4514	1,4432	1,4391	1,4350	1,4310	1,4270	1,4113
4,45	8,127$_5$	55	1,4618	1,4535	1,4494	1,4453	1,4412	1,4372	1,4214
4,28	8,335	56	1,4724	1,4640	1,4598	1,4557	1,4516	1,4475	1,4317
4,11	8,545	57	1,4830	1,4745	1,4703	1,4662	1,4620	1,4580	1,4420
3,94	8,757$_5$	58	1,4937	1,4851	1,4809	1,4767	1,4726	1,4685	1,4524
3,78	8,973	59	1,5045	1,4959	1,4916	1,4874	1,4832	1,4791	1,4629
3,63	9,191	60	1,5154	1,5067	1,5024	1,4982	1,4940	1,4898	1,4735
3,48	9,412	61	1,5264	1,5177	1,5133	1,5091	1,5048	1,5006	1,4842
3,34	9,636	62	1,5376	1,5287	1,5243	1,5200	1,5157	1,5115	1,4949
3,20	9,862$_5$	63	1,5487	1,5398	1,5354	1,5310	1,5267	1,5224	1,5058
3,06	10,091$_5$	64	1,5600	1,5510	1,5465	1,5421	1,5378	1,5335	1,5167
2,93	10,323$_5$	65	1,5713	1,5622	1,5578	1,5533	1,5490	1,5446	1,5277
2,80	10,558$_5$	66	1,5828	1,5736	1,5691	1,5646	1,5602	1,5558	1,5388
2,68	10,796$_5$	67	1,5943	1,5850	1,5805	1,5760	1,5715	1,5671	1,5499
2,56	11,037$_5$	68	1,6058	1,5965	1,5919	1,5874	1,5829	1,5784	1,5611
2,44	11,281	69	1,6175	1,6081	1,6035	1,5989	1,5944	1,5899	1,5725
2,33	11,527	70	1,6293	1,6198	1,6151	1,6105	1,6059	1,6014	1,5838

Spez. Gewicht ($s^{t^0}/4^0$) von Schwefelsäure-Wassergemischen (nach Domke).
(Fortsetzung)

m	n_{15^0}	Proz. H_2SO_4	0°	10°	15°	20°	25°	30°	50°
2,22	$11,776_5$	71	1,6411	1,6315	1,6268	1,6221	1,6175	1,6130	1,5952
2,12	$12,028_5$	72	1,6529	1,6433	1,6385	1,6339	1,6292	1,6346	1,6067
2,01	$12,283_5$	73	1,6649	1,6551	1,6503	1,6456	1,6409	1,6363	1,6182
1,91	12,541	74	1,6768	1,6670	1,6622	1,6574	1,6526	1,6480	1,6297
1,81	12,801	75	1,6888	1,6789	1,6740	1,6692	1,6644	1,6597	1,6412
1,72	13,063	76	1,7008	1,6908	1,6858	1,6810	1,6761	1,6713	1,6526
1,62	$13,327_5$	77	1,7127	1,7026	1,6976	1,6927	1,6878	1,6829	1,6640
1,53	13,594	78	1,7247	1,7144	1,7093	1,7043	1,6994	1,6944	1,6751
1,45	13,862	79	1,7365	1,7261	1,7209	1,7159	1,7108	1,7058	1,6862
1,36	$14,130_5$	80	1,7482	1,7376	1,7324	1,7272	1,7221	1,7170	1,6971
1,28	$14,399_5$	81	1,7597	1,7489	1,7435	1,7383	1,7331	1,7279	1,7077
1,19	14,668	82	1,7709	1,7599	1,7544	1,7491	1,7437	1,7385	1,7180
1,11	$14,935_5$	83	1,7816	1,7704	1,7649	1,7594	1,7540	1,7487	1,7279
1,04	$15,200_5$	84	1,7916	1,7804	1,7748	1,7693	1,7639	1,7585	1,7375
0,96	15,462	85	1,8009	1,7897	1,7841	1,7786	1,7732	1,7678	1,7466
0,89	15,719	86	1,8095	1,7983	1,7927	1,7872	1,7818	1,7763	1,7552
0,81	$15,971_5$	87	1,8173	1,8061	1,8006	1,7951	1,7897	1,7843	1,7632
0,74	16,219	88	1,8243	1,8132	1,8077	1,8022	1,7968	1,7915	1,7705
0,67	16,461	89	1,8306	1,8195	1,8141	1,8087	1,8033	1,7979	1,7770
0,60	$16,698_5$	90	1,8361	1,8252	1,8198	1,8144	1,8091	1,8038	1,7829
0,54	16,931	91	1,8410	1,8302	1,8248	1,8195	1,8142	1,8090	1,7883
0,47	17,159	92	1,8453	1,8346	1,8293	1,8240	1,8188	1,8136	1,7932
0,41	17,382	93	1,8490	1,8384	1,8331	1,8279	1,8227	1,8176	1,7974
0,35	$17,599_5$	94	1,8520	1,8415	1,8363	1,8312	1,8260	1,8210	1,8011
0,29	17,811	95	1,8544	1,8439	1,8388	1,8337	1,8286	1,8236	1,8040
0,23	18,015	96	1,8560	1,8457	1,8406	1,8355	1,8305	1,8255	1,8060
0,17	$18,210_5$	97	1,8559	1,8466	1,8414	1,8364	1,8314	1,8264	1,8071
0,11	$18,395_5$	98	1,8567	1,8463	1,8411	1,8361	1,8310	1,8261	1,8068
0,05	18,566	99	1,8551	1,8445	1,8393	1,8342	1,8292	1,8242	1,8050
0,00	$(18,716_5)$	100	(1,8517)	(1,8409)	(1,8357)	(1,8305)	(1,8255)	(1,8205)	(1,8013)

Kontraktion.

Das Volum und damit auch das spezifische Gewicht verschieden konzentrierter Schwefelsäuren läßt sich nicht nach der Mischungsregel aus dem Volum der angewandten Mengen hundertprozentiger Säure und Wassers berechnen. Es tritt vielmehr beim Vermischen dieser beiden Substanzen eine **Kontraktion** ein, die sich aus den Dichten der Mischungen berechnen läßt. Diese Kontraktion ist jedoch nicht gleichmäßig über das ganze Mischungsgebiet, besitzt vielmehr ein Maximum, das zuerst von A. Ure[1367]) beobachtet und für eine Lösung festgestellt wurde, deren Zusammensetzung etwa dem Trihydrat H_2SO_4 $2H_2O$ entspricht. Später wurde die gleiche Feststellung noch von Chr. Langberg[1368]), Kolb[1369]), D. Mendelejeff[1370]) und G. Lunge[1371]) gemacht.

Aber erst A. Bineau[1372]) fand, daß die Lage des Kontraktionsmaximums nicht richtig bestimmt ist, insbesondere, daß sie nicht mit dem erwähnten Hydrat zusammenfällt, vielmehr bei dem Gemisch mit 75,5 Proz. H_2SO_4 liegt. Sp. U. Pickering[1373]) bestätigte diesen Befund zum Teil, fand aber, daß das Maximum nicht unabhängig von der Temperatur sei und für das Temperaturintervall von 9,8° bis 38,2° C den Konzentrationen von 67,0 bis 70,1 Proz. entspreche.

Die genauesten Bestimmungen der Kontraktion rühren von Domke[1358]) her, der diese Größe für d^{15}_{4} über das gesamte Intervall, wie aus der Fig. 18. ersichtlich ist, bestimmte und das Maximum etwa bei 67 Proz. ermittelte.

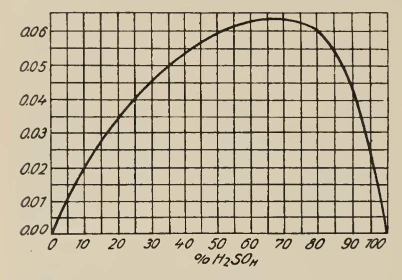


Fig. 18. Kontraktion von SO_3-H_2O-Gemischen.

Die dieser Figur zugrunde liegenden Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle, die außerdem noch die auf 1 Liter berechnete Kontraktion angibt, zusammengestellt. Man sieht, daß für diese Beziehung das Kontraktionsmaximum bei einem höheren Prozentgehalte (ca. 76,5 Proz.) liegt, als es für 1 kg Lösung der Fall ist.

Proz. H_2SO_4	Kontraktion auf 1 kg	Kontraktion auf 1 l	Proz. H_2SO_4	Kontraktion anf 1 kg	Kontraktion auf 1 l	Proz. H_2SO_4	Kontraktion auf 1 kg	Kontraktion auf 1 l
	ccm	ccm		ccm	ccm		ccm	ccm
0	0,0	0,0	35	49,8	63,0	70	62,4	100,8
1	2,4	2,4	36	50,5	64,3	71	62,3	101,4
2	4,5	4,6	37	51,2	65,6	72	62,2	101,9
3	6,5	6,6	38	51,9	66,8	73	62,0	102,3
4	8,3	8,6	39	52,5	68,1	74	61,7	102,6
5	10,1	10,5	40	53,0	69,3	75	61,4	102,8
6	12,0	12,5	41	53,6	70,5	76	61,0	102,9
7	13,8	14,4	42	54,1	71,7	77	60,6	102,9
8	15,6	16,4	43	54,7	72,9	78	60,1	102,7
9	17,3	18,4	44	55,2	74,0	79	59,5	102,3
10	19,0	20,3	45	55,7	75,2	80	58,7	101,7
11	20,7	22,2	46	56,2	76,4	81	57,9	100,9
12	22,3	24,2	47	56,6	77,6	82	56,9	99,8
13	24,0	26,1	48	57,1	78,8	83	55,7	98,3
14	25,5	28,0	49	57,6	80,0	84	54,3	96,4
15	27,1	29,9	50	58,0	81,2	85	52,7	94,0
16	28,6	31,8	51	58,5	82,3	86	50,8	91,1
17	30,1	33,6	52	58,9	83,5	87	48,7	87,6
18	31,5	35,5	53	59,3	84,7	88	46,3	83,7
19	32,9	37,3	54	59,7	85,9	89	43,7	79,2
20	34,3	39,1	55	60,1	87,0	90	40,8	74,3
21	35,6	40,9	56	60,4	88,2	91	37,8	69,0
22	36,9	42,7	57	60,8	89,3	92	34,6	63,3
23	38,1	44,4	58	61,1	90,4	93	31,1	57,1
24	39,3	46,2	59	61,4	91,5	94	27,5	50,6
25	40,5	47,9	60	61,6	92,6	95	23,7	43,6
26	41,6	49,5	61	61,8	93,9	96	19,7	36,2
27	42,7	51,2	62	62,0	94,6	97	15,4	28,3
28	43,8	52,8	63	62,2	95,5	98	10,7	19,8
29	44,8	54,3	64	62,3	96,4	99	5,6	10,4
30	45,7	55,9	65	62,4	97,3	100	0,0	0,0
31	46,6	57,4	66	62,5	98,1			
32	47,5	58,8	67	62,5	98,8			
33	48,3	60,2	68	62,5	99,6			
34	49,1	61,6	69	62,5	100,2			

Außer diesen Bestimmungen sind noch die kleinere Bereiche umfassenden Messungen von Hallwachs[1374]), von Kohlrausch und Hallwachs[1375]), von Kohlrausch[1376]) und Kremann und Ehrlich[1377]) zu erwähnen.

Ausdehnung.

Die ältesten Messungen des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Schwefelsäurelösungen rühren von Marignac[1378]) her, der zwischen 0 und 30^0 C für reine Schwefelsäure an 3 Konzentrationen die Koeffizienten α und β der Formel

$$v_t = v_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

bestimmte. Er erhielt folgende Werte:

Zusammensetzung der Lösung nach Molen	in Proz.	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$
$H_2SO_4 + 50\ H_2O$	10,9	2,835	2,580
„ + 100 „	5,4	1,450	4,143
„ + 400 „	1,4	0,3335	5,025
H_2SO_4	100,0	5,758	0,432

Eine analoge mathematische Formulierung geben Zepernick und Tammann[1379]) für eine 2,3 proz. Lösung dem Resultate ihrer Untersuchung, die sie zwischen 110 und 140^0 C ausgeführt haben. Sie finden für die Konstanten ihrer Formel

$$v_t = v_\tau(1 + \alpha(t - \tau) + \beta(t - \tau)^2)$$

$\alpha = 7{,}29 \cdot 10^{-4}$ und $\beta = 2{,}8 \cdot 10^{-6}$, wenn $\tau = 110^0$ ist.

Die Volumzunahme einer Lösung, die ein Grammäquivalent im kg Lösung bzw. im Liter enthält, ist von W. Ostwald[1380]) sowie von A. Schulze[1381]) untersucht worden. Die gegebenen Werte sind definiert durch die Formel:

$$\Delta v = (v_t - 1)10^5 *).$$

Ostwald findet:

t^0 C	20	40	60
Δv	448	1203	2197

Soweit sich die Meßbereiche überdecken sind die folgenden Ergebnisse von Schulze hiermit in Übereinstimmung:

t^0 C	5^0	10^0	15^0	20^0	25^0	30^0
Δv	73	172	295	439	599	782

Für eine 4,8 proz. Lösung hat Forch[1383]) folgende Werte für den Ausdehnungskoeffizienten α gefunden:

Temperatur	$0 - 5^0$	$5 - 10^0$	$10 - 15^0$	$15 - 20^0$	$20 - 25^0$	$25 - 30^0$	$30 - 35^0$	$35 - 40^0$
$\alpha \times 10^6$	147	196	245	287	326	361	392	

*) Schreibt man diese Gleichung $V_t = 1 + \Delta v \cdot 10^{-5}$, in der das Volumen bei $0^0 = 1$ gesetzt ist, so bedeutet $\Delta v \cdot 10^{-5}$ den Überschuß des Volumens bei der Temperatur t über 1.

Lösungen von nahe 100 Proz. H_2SO_4 Gehalt hat W. Kohlrausch[1382]) bei 18° untersucht. Er findet zwischen 96 und 100 Proz. eine Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten.

Proz. H_2SO_4	96	98	100
$\alpha \cdot 10^4$	5,5	5,5	5,7

Anstatt den Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen, kann man auch die Änderung der Dichte mit der Temperatur messen. Dieser Weg ist von Domke[1358]) eingeschlagen worden. Er hat über das gesamte Konzentrationsintervall von etwa 7 bis 97 Proz. H_2SO_4 in dem Temperaturbereich von 0 bis 50° C sehr genaue Dichtebestimmungen für 11 Lösungen ausgeführt und die Ergebnisse in 11 quadratischen Interpolationsformeln zusammengefaßt, die hierunter folgen mögen. Die allgemeine Formel lautet:

$$d^t/_4 = d^{15}/_4 - \alpha(t - 15) - \beta(t - 15)^2.$$

Proz. H_2SO_4	$d^{15}/_4$	$\alpha \cdot 10^6$	$\beta \cdot 10^6$
7,45	1,050127	— 333,890	— 2,82271
14,57	1,101344	— 486,170	— 1,28363
27,05	1,198037	— 676,824	+ 0,21467
42,95	1,332724	— 761,625	+ 0,38473
50,22	1,401169	— 792,192	+ 0,48627
59,19	1,493626	— 849,342	+ 0,76167
69,71	1,611733	— 926,046	+ 0,99825
77,06	1,698362	— 995,097	+ 0,88069
88,20	1,809015	— 1092,625	+ 0,88376
94,69	1,837905	— 1028,165	+ 0,83755
97,25	1,841475	— 1017,413	+ 1,06516

Zähigkeit.

Die Zähigkeit (innere Reibung, Viscosität) η von reiner Schwefelsäure, sowie von Schwefelsäure-Wassergemischen ist teils absolut, teils relativ zu Wasser gemessen worden. Die Zähigkeit der 100prozentigen Schwefelsäure zeigt eine starke Temperaturabhängigkeit. Da die meisten Beobachter nur bei einer oder wenigen Temperaturen gemessen haben, so lassen sich die Verhältnisse am besten aus einer Zusammenstellung aller Werte übersehen, wobei freilich zu berücksichtigen ist, daß die Ergebnisse, trotz scheinbarer Exaktheit nicht immer den wünschenswerten Grad der Genauigkeit besitzen, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Absolute Zähigkeit (η) reiner Schwefelsäure [$cm^{-1} g\, sec^{-1}$]

t° C	0,0	0,0	11,2	13,8	15,0	20	25,0	25,0
η	0,618	0,4843	0,31953	0,360	0,2694	0,21929	0,1915	0,235
Beob.	Kremann u. Ehrlich[1384])	Drucker u. Kassel[1387])	Poiseuille[1385])	N. E. Dunstan[1386])	D. u. K.[1387])	Graham[1388])	Bergius[1389])	Dunstan[1386])

t^0 C	30,0⁰	33,0	50,0	63,5	70,0	76,5	90,0⁰
η	0,210	0,172	0,106	0,076	0,0635	0,05033	0,0425
Beob.	Pound [1390]	K. u. E. [1384]	Dunstan [1386]	K. u. E. [1384]	Dunstan [1386]	D. u. K. [1387]	Dunstan [1386]

Da die Zähigkeit bei einer Zusammensetzung der Schwefelsäure, die nahe 100 Proz. beträgt, in hohem Maße von der Konzentration abhängt, und es zudem zu schwierig ist, Absorption von Wasserdampf zu verhindern, so ist die Beziehung zwischen Zähigkeit und Konzentration oft etwas unsicher.

Der Verlauf der Zähigkeitskurve verschieden konzentrierter Schwefelsäure und von Oleumlösungen ist qualitativ den Messungen von Knietsch[1251] zu entnehmen, welche für erstere ein Maximum bei etwa 87 Proz. H_2SO_4 und ein Minimum bei 94 Proz. H_2SO_4, für letztere ein Maximum bei einem Gehalte von etwa 50 Proz. freien Schwefeltrioxyds geben. Genauer ist die Zähigkeitskurve von A. E. Dunstan und R. W. Wilson[1391] bei 25⁰ C bestimmt worden, welche das von Knietsch gefundene Maximum und Minimum, wenn auch an einer etwas anderen Stelle bestätigten. Die folgende Tabelle enthält die von ihnen gefundenen Werte, die einerseits mit der Zähigkeit des reinen Wassers, andererseits mit der einer fast 100prozentigen Schwefelsäure enden. Die Werte für die höheren Konzentrationen stimmen auffällig schlecht mit den oben gegebenen Werten überein. Woher diese Diskrepanz rührt, läßt sich nicht feststellen.

Abs. Zähigkeit von Schwefelsäure-Wassergemischen bei 25⁰ (Dunstan, Wilson[1391]).

H_2SO_4 %	Dichte	Zähigkeit η 25⁰	H_2SO_4 %	Dichte	Zähigkeit η 25⁰
99,924	1,82714	1,06160	81,086	1,73197	0,83452
97,513	1,83171	0,85761	80,243	1,72287	0,78099
95,723	1,82986	0,83255	79,838	1,71844	0,60272
93,410	1,82348	0,84211	79,528	1,71484	0,74084
92,300	1,81930	0,85088	78,242	1,70030	0,67228
91,363	1,81476	0,87158	76,271	1,67756	0,57396
90,437	1,80982	0,88508	74,746	1,65976	0,53603
89,575	1,80525	0,95132	70,519	1,61049	0,40095
88,733	1,79985	0,91588	69,205	1,59488	0,36450
88,001	1,79522	0,92568	67,209	1,54236	0,32322
86,865	1,78650	0,93366	64,643	1,57331	0,28042
86,979	1,78737	0,93527	58,356	1,47457	0,20568
85,070	1,77160	0,94794	51,640	1,40596	0,15370
84,970	1,77074	0,92956	49,858	1,38857	0,14706
84,280	1,76447	0,92529	43,234	1,32691	0,11293
83,980	1,76069	0,91010	36,427	1,26759	0,09239
83,401	1,75588	0,90866	26,492	1,18630	0,07119
82,580	1,74750	0,89842	15,699	1,10413	0,05851
82,210	1,74384	0,86571	0	0,99717	0,00891
81,544	1,73719	0,83108			

Dieselben Verfasser haben[1392] auch die Zähigkeit von SO_3-Lösungen höheren Prozentgehalts bei 60⁰ C untersucht und ein sehr ausgeprägtes Maximum bei 40 Proz. freier SO_3 gefunden, wie aus den folgenden Werten ersichtlich ist:

Zähigkeit von H_2SO_4-SO_3-Gemischen bei 60°.

Proz. freie SO_3	70,0	46,0	40,6	27,72	21,5	16,3	0,0	H_2O
η	0,1147	0,1791	0,2045	0,1753	0,1488	0,1383	0,0832	0,00464

Die Zähigkeit verdünnter Normallösungen ist zuerst von Wagner[1393]) untersucht worden. Er fand bei 25° folgende Werte relativ zu der Zähigkeit des Wassers als Einheit

½ H_2SO_4	1 n	½ n	¼ n	⅛ n
η/η_w	1,0898	1,0433	1,0216	1,0082

Hiermit in Übereinstimmung befindet sich eine Zahl von G. Buchböck[1394]), der für eine 1,908 aequ. normale Lösung bei 25° den Wert 1,191 fand.

Oberflächenspannung.

Ddie Oberflächenspannung des Schwefeltrioxyds, ist bereits auf S. 416 behandelt worden. Bei Schwefelsäure-Wassergemischen ist diese Eigenschaft von verschiedenen Beobachtern eingehend studiert worden. Die ältesten sehr genauen Bestimmungen scheinen die von W. C. Röntgen und Schneider[1395]) zu sein, welche ausgeführt wurden, um den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Kompressibilität nachzuweisen. Die Messungen, die nach der Methode der Steighöhen in Kapillaren angestellt sind, wurden nur zur Berechnung des Produkts: Steighöhe mal Dichte verwertet, können aber, da die gleiche Größe auch für reines Wasser bestimmt ist, zur Berechnung der Oberflächenspannung (α) im absoluten Maße (dyn/cm) benutzt werden. Der Zusammenhang zwischen α und Prozentgehalt ist hiernach der folgende:

% H_2SO_4	0	6,57	12,70	35,76	47,58	62,37	76,56
$\alpha\left(\frac{dyn}{cm}\right)$ bei 18°	72,82	72,89	73,49	76,15	76,66	75,42	72,40

% H_2SO_4	80,33	84,49	90,0	92,7	95,4	97,1	98,70
$\alpha\left(\frac{dyn}{cm}\right)$ bei 18°	71,20	68,54	63,57	60,31	57,58	55,32	53,68

Die Zahlen deuten auf ein Maximum bei etwa 47 Proz. H_2SO_4 hin. Genauer ist die Lage dieses Maximums von W. H Whatmough[1396]), dessen Werte nicht unerheblich von den obigen abweichen, gegeben worden:

% H_2SO_4	0	10	20	30	40	41	42	43
$\alpha\left(\frac{dyn}{cm}\right)$	74,17	74,72	75,80	77,17	78,40	78,49	78,65	78,76

% H_2SO_4	44	45	46	47	48	49	50	52
$\alpha\left(\frac{dyn}{cm}\right)$	78,89	79,12	79,11	79,01	79,04	78,88	78,94	78,70

% H_2SO_4	54	56	58	60	70	80	90	92,5	95	98,4
$\alpha\left(\frac{dyn}{cm}\right)$	72,63	78,52	78,37	78,38	77,00	64,31	67,31	64,74	61,43	56,15

Whatmough findet das Maximum bei 45 Proz. also in guter Übereinstimmung mit Röntgen und Schneider. Die Werte von H. Ebeling[1397]), die nach der Methode der schwingenden Tropfen bei 18° gewonnen sind, liegen etwas tiefer, sind aber nicht zahlreich genug, um die Lage des Maximums festzulegen. E. C. Linebarger[1398]) fand das Maximum bei 50 Proz. H_2SO_4.

Grunmach[1399]), dessen Messungen nach der Methode der Kapillarwellen ausgeführt sind, hat dieselben nur bis 50 Proz. H_2SO_4 ausgedehnt und ist in diesem Bereich auf kein Maximum gestoßen. Nach Linebarger ist der Einfluß der Temperatur auf die Oberflächenspannung bei konzentrierten Lösungen nur gering.

Außer den erwähnten Arbeiten liegen über den gleichen Gegenstand noch Untersuchungen von De Heen[1400]), der ein Maximum bei einer Mischung gleicher Teile Schwefelsäure und Wasser fand, sowie von A. Christow[1401]), von Morgan und Bole[1402]) sowie von Morgan und Davis[1403]) vor. Letztere maßen die Oberflächenspannung von Gemischen mit Wasser verschiedener Konzentration über einen größeren Temperaturbereich nach der Tropfengewichtsmethode und gaben Formeln dafür, die den Bereich von 0 bis 50° C umfassen.

Die Oberflächenspannung wässeriger Schwefelsäuren an der Grenze von Quecksilber ist von G. Meyer[1404]) und von Lenkewitz[1405]), wie folgt bestimmt worden.

d H_2SO_4	% H_2SO_4	t° C	$\alpha\left(\frac{dyn}{cm}\right)$	Autor
1,015	2,3	19—20	337,5	Lenkewitz
1,071	10,6	„	319,7	Lenkewitz
1,0559	8,36	20°	316	G. Meyer

Lenkewitz bestimmte α aus der Tropfenhöhe, Meyer aus dem Krümmungsradius im Tropfenscheitel; letzterer gibt in einer neueren Arbeit den Wert 322, den er vermittels Tropfelektroden gewonnen hat[1406]).

Diffusionskoeffizient.

Der Diffusionskoeffizient $k\left(\frac{cm^2}{Tag}\right)$ für Schwefelsäuren verschiedener Konzentration ist in einem kleinen Temperaturbereich von drei Beobachtern gemessen worden. Die ältesten Messungen rühren von I. D. R. Scheffer[1407]) her, der zu folgenden Ergebnissen kam:

n	0,5	18,8	35	36	71	84	84	125	686	686
t^0 C	13^0	8^0	13^0	8^0	$11,3^0$	8	8,5	8,5	7,5	9^0
k	1,3	1,07	1,24	1,01	1,12	1,02	1,02	0,99	1,04	1,14

n bedeutet die Konzentration und zwar die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol H_2SO_4. Bei diesen Versuchen handelt es sich um die Diffusion der betreffenden Lösung gegen reines Wasser. Irgend eine Gesetzmäßigkeit läßt sich aus diesen Zahlen nicht entnehmen.

Soweit sich aus der geringen Genauigkeit der Resultate schließen läßt, stimmen hiermit die beiden folgenden von Arrhenius[1408]) mitgeteilten Werte für 1fach- und 2fach äquivalent-normale Schwefelsäure bei 12^0 C k = 1,12 und 1,16 überein.

In neuerer Zeit hat G. Thovert[1409]) bei 18^0 Messungen über ein größeres Konzentrationsintervall nach der von Wiener[1410]) angegebenen optischen Methode angestellt, welche der Größenordnung nach mit den bereits erwähnten übereinstimmen, aber anscheinend zuverlässiger sind. Wie aus den folgenden Werten hervorgeht, ist hier eine starke Abhängigkeit von der Konzentration besonders bei den konzentrierten Lösungen zu bemerken.

c	0,005	0,35	0,85	2,85	4,85	9,85
k	1,30	1,32	1,34	1,60	1,90	2,36

Die Konzentration ist hier in Grammäquivalenten pro Liter gegeben.

Von den kalorischen Eigenschaften der Schwefelsäure werden an dieser Stelle nur Wärmeleitung und spez. Wärme behandelt, die sich auf die flüssige Phase allein beziehen, während die eigentlichen thermochemischen Daten auf S. 455ff. im Zusammenhang dargestellt sind.

Wärmeleitvermögen.

Das Wärmeleitungsvermögen der reinen Schwefelsäure sowie einiger verdünnter Lösungen ist schon vor längerer Zeit von Beetz[1485]) bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden, doch sind seine Resultate leider nicht in absolutem Maße gegeben worden. Aus diesem Grunde sind die von ihm gefundenen Werte nicht mehr recht verwertbar. Man kann ihnen aber den Temperaturkoeffizienten zwischen 10^0 und 30^0 C entnehmen, der sich für reine Säure zu etwa 1 Proz., für eine Säure vom spez. Gewicht 1,496 (60 Proz. H_2SO_4) zu etwa 1,2 Proz. und eine solche vom spez. Gew. 1,083 (12 Proz.) zu etwa 2 Proz. pro Grad berechnet.

Die nächste Bestimmung ist die von H. F. Weber[1486]), der für eine konzentrierte Säure vom spez. Gew. 1,831 zwischen 9 und 15^0 den Wert

$$7,65 \cdot 10^{-4} \frac{\text{cal}}{\text{cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}} \text{ fand.}$$

Die Ergebnisse von C. Chree[1487]) sind nicht in absolutem Maße mitgeteilt aber darauf umgerechnet worden. Die folgende kleine Tabelle enthält die Werte für 4 verschiedene Konzentrationen.

Temperatur ^{0} C	20,5	20,25	19,75	21
Spezifisches Gewicht	1,045	1,10	1,14	1,18
% H_2SO_4	7	15	20	25
Wärmeleitvermögen nach Chree	0,0759	0,0767	0,0765	0,0778
„ in abs. Maß	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,28 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-3}$

Auch G. Jäger[1488]) hat das Wärmeleitvermögen von Schwefelsäurelösungen bei 32 ^{0} C und zwar relativ zu Wasser = 100 bestimmt. Wenn man den Wert des absoluten Wärmeleitvermögens des Wasser zu $1,45 \cdot 10^{-3}$ setzt, kann man die Jägerschen Werte auf absolutes Maß umrechnen, was im folgenden geschehen ist.

% H_2SO_4	90	60	30
Jägerscher Wert	58,4	72,2	85,8
Absoluter Wert	$0,876 \cdot 10^{-3}$	$1,047 \cdot 10^{-3}$	$1,244 \cdot 10^{-3}$

Jäger gibt an, daß sich das Wärmeleitvermögen des Wassers für je 1 Proz. zugesetzter Schwefelsäure um $4,64 \cdot 10^{-3}$ des Wertes vermindert.

Spezifische Wärme.

Für die spezifische Wärme (c) von reiner Schwefelsäure (Hydrat H_2SO_4, flüssig) finden sich die folgenden Angaben:

T ^{0} C	5—22	16—20	20	50	20—56
c	0,332	0,331	0,345	0,358	0,336
Autor	C.	M.	P.	P.	M.

Die spezifischen Wärmen von Schwefelsäure-Wassergemischen sind vielfach gemessen worden, so von Pfaundler[1445]), Cattaneo[1442]), Thomsen[1449]), Marignac[1446]), später dann noch von Bode[1450]), Biron[1413]), Pickering[1447]), Knietsch[1251]) und Schlesinger[1448]).

Von den Messungen der spezifischen Wärmen (c) von Schwefelsäurelösungen sind über den größten Konzentrationsbereich ausgedehnt die von Biron[1413]), die wohl auch die genauesten sind und deshalb hier vollständig mitgeteilt werden sollen. Es bedeutet n die Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol H_2SO_4.

Spezifische Wärme von Schwefelsäure-Wassergemischen zwischen 18 ^{0} und 22 ^{0}.

Proz. H_2SO_4	n	c	Proz. H_2SO_4	n	c	Proz. H_2SO_4	n	c
100,0	0	03352	52,13	5	0,5805	25,39	16	0,8041
97,44	0,1428	03404	47,57	6	6,6152	24,26	17	0,8122
94,82	0,2976	03554	43,75	7	0,6475	23,22	18	0,8203
91,81	0,4856	03786	40,49	8	0,6776	22,27	19	0,8277
89,36	0,6483	04016	37,69	9	0,7020	21,38	20	0,8339
85,48	0,9246	04345	35,25	10	0,7231	15,36	30	0,8768
84,48	1	04408	33,11	11	0,7412	9,82	50	0,9171
82,48	1,5555	04466	31,21	12	0,7584	5,16	100	0,9551
77,91	1,5439	04517	30,34	12½	0,7647	3,50	150	0,9688
73,13	2	04628	29,52	13	0,7717	2,65	200	0,9763
64,47	3	05012	28,00	14	0,7837	1,34	400	0,9877
57,64	4	05420	26,63	15	0,7948	0,676	800	0,9937
						0,339	1600	0,9968

An die Messungen von Biron schließen sich ungefähr die von Knietsch[1251]) an, die sich hauptsächlich auf alle Konzentrationen des Oleums erstrecken. Die Kurve der spezifischen Wärmen verschieden konzentrierten Oleums zeigt ein Minimum bei etwa 86 Proz. Schwefeltrioxyd.

Spezifische Wärme von H_2SO_4-SO_3-Gemischen (Oleum) zwischen 35^0 und 25^0.

Proz. SO_3 insgesamt	Proz. SO_3 frei	spez. Wärme (35^0—25^0)	Proz. SO_3 insgesamt	Proz. SO_3 frei	spez. Wärme (35^0—25^0)
76,8	—	0,3691	90,73	49,4	0,3660
78,4	—	0,3574	93,3	63,5	0,4325
80,0	—	0,3574	94,64	70,60	0,4730
81,5	—	0,3478	96,52	81,0	0,5598
83,46	10,0	0,3417	97,99	88,6	0,6526
85,48	20,95	0,3391	99,8	98,9	0,7413
87,13	29,74	0,3392			
88,75	38,75	0,3498			
90,1	46,1	0,3599			

Zur Berechnung der spezifischen Wärme von Schwefelsäurelösungen sind von verschiedenen Autoren Interpolationsformeln angegeben worden. Thomsen und Marignac benutzen die Formel $c_n = \frac{2,5 + n}{7,3 + n}$, in der n die Anzahl Mole Wasser bedeutet, die auf ein Mol Säure kommen. Mathias[1151]) hat eine Formel mit 3 Konstanten aufgestellt.

Die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur ist für zwei Schwefelsäure-Wassergemische von Schlesinger[1148]) bestimmt worden. Er fand folgende Werte:

Proz. H_2SO_4	Temp. Proz.	spez. Wärme
65 Proz.	0^0	0,467
	35	0,443
	70^0	0,458
85 Proz.	0^0	0,388
	70^0	0,406

Elektrisches Leitvermögen.

Die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lösungen der Schwefelsäure ist sehr oft Gegenstand der Messung gewesen. Den ersten Beobachtern Wiedemann, Sawdjew und Grotrian entging das nur der Schwefelsäure eigentümliche Verhalten, daß die Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen im Gegensatze zu den Lösungen anderer Säuren, die nur ein Maximum der Leitfähigkeit zeigen, 3 Maxima und demzufolge 2 Minima, die sich mit zunehmender Temperatur verflachen, aufweist. Diese Tatsache wurde von F. Kohlrausch[1502]) aufgefunden, dem es aber nicht gelang, eine Erklärung hierfür zu geben. Die beiden Minima liegen sehr nahe den Punkten, an welchen die Lösung die Zusammensetzung H_2SO_4 bzw. $H_2SO_4 + H_2O$ besitzt. In den beiden folgenden Tabellen von denen die erste die Messungen von F. Kohlrausch[1502]), die zweite die von W. Kohlrausch[1503]) enthält,

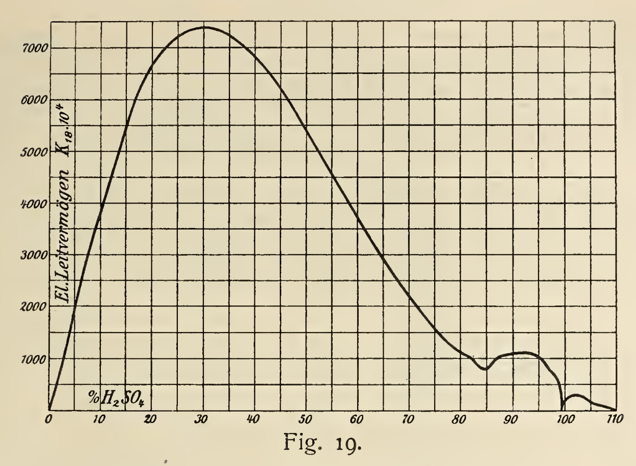


Fig. 19.

Spezifisches Leitvermögen ($\varkappa$) und äquivalentes Leitvermögen Λ von Schwefelsäure-Wassergemischen mit P Proz. oder η G.-Äq. (Val) im Kubikzentimeter (cm^{-1} Ohm^{-1}) (18^0).

	Zusammensetzung der Lösung		Spez. Leitvermögen	Äquival. Leitverm.	Temperaturkoeffizient
	Proz. H_2SO_4	G.-Äq./l (1000 η)	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\frac{1}{\varkappa}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22} \cdot 10^4$
Loomis[1504]) . . .		1	1950	195,9	—
Kohlrausch[1502])	5	1,053	2085	198,0	121
	10	2,176	3915	179,9	128
	15	3,376	5432	160,9	136
	20	4,655	6527	140,2	145
	25	6,019	7171	119,2	154
	30	7,468	7388	98,9	162
	35	9,011	7243	80,4	170
	40	10,649	6800	63,8	178
	45	12,396	6164	49,7	186
	50	14,258	5405	37,9	193
	55	16,248	4576	28,16	201
	60	18,357	3726	20,27	213
	65	20,177	2905	14,40	230
	70	23,047	2157	9,36	256
	75	25,592	1522	5,95	291
	78	27,18	1238	4,55	323
	80	28,25	1105	3,91	349
	81	28,78	1055	3,67	359
	82	29,31	1015	3,46	365
	83	29,84	989	3,32	369
	84	30,37	979	5,225	369
	85	30,90	980	3,172	365
	86	31,41	992	3,161	357
	87	31,90	1010	3,169	349
	88	32,39	1033	3,193	339
	89	32,87	1055	3,212	330
	90	33,34	1075	3,224	320
	91	33,80	1093	3,236	308
	92	34,26	1102	3,220	295
	93	34,71	1096	3,160	285
	94	35,15	1071	3,049	280
	95	35,58	1025	2,881	279
	96	35,99	944	2,624	280
	97	36,38	800	2,199	286
	99,4	37,20	85	0,228	400

Spezifisches Leitvermögen (ϰ) von hochkonzentrierter Schwefelsäure und von H_2SO_4-SO_3-Gemischen bei 18° (cm^{-1} Ohm^{-1}) [W. Kohlrausch[1503]].

Zusammensetzung der Gemische		Spezifisches Leitvermögen	Temperaturkoeffizient
Proz. SO_3, frei	Proz. H_2SO_4*)	$10^4 \cdot \varkappa_{18^0}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22} \cdot 10^3$
—	96,00	938	25
—	96,87	845	28
—	97,13	814	28
—	98,42	592	27
—	99,08	361	28
—	99,44	213	28
—	99,58	158	29
—	99,66	107	32
—	99,74	85	37
—	99,75	80	40
—	99,78	88	36
—	99,79	117	31
—	99,98	157	31
0,62	100,14	187	30
0,93	100,21	199	30
2,26	100,51	227	32
4,98	101,12	269	31
5,78	101,30	275	31
9,25	102,08	289	31
15,7	103,53	271	32
24,9	105,61	138	—
33,8	107,61	93	39
36,4	108,19	65	40
39,0	108,78	43	48
40,8	109,20	35	50
43,2	109,74	25	54
44,6	110,04	19	54
46,1	110,38	14	56
49,7	111,2	8	61

Fig. 20.

*) Die unter Proz. H_2SO_4 angegebenen Zahlen entsprechen den analytisch ermittelten H_2SO_4-Werten, die bei Oleum natürlich über 100 Proz. liegen müssen. Der Überschuß über 100 Proz. entspricht der von dem freien SO_3 (Spalte 1) aufgenommenen Wassermenge.

ist die Leitfähigkeit bei 18° in Abhängigkeit von dem Prozentgehalt umgerechnet auf die jetzt gebräuchliche Widerstandseinheit (Ohm^{-1} cm^{-1}) sowie der Temperaturkoeffizient dieser Größe gegeben. Für die Gehalte von 5 bis 99,4 Proz. ist außerdem die Normalität (in Val) sowie die äquivalente Leitfähigkeit in die Tabelle aufgenommen worden.

Nach diesen Zahlenwerten sind die beiden graphischen Darstellungen, Fig. 19 u. 20 welche das merkwürdige Verhalten der Schwefelsäure veranschaulichen, ausgeführt. Während die erste dieser Zeichnungen das gesamte Gebiet umfaßt, ist auf der zweiten nur das Gebiet von 99 bis 111 Proz. H_2SO_4 zur Darstellung gebracht.

Die Beobachtungen F. Kohlrauschs hinsichtlich des eigentümlichen Verlaufs der Leitfähigkeitskurve der Schwefelsäure-Wassergemische sind von Knietsch[1251]) auch hinsichtlich der Minima für H_2SO_4 und $H_2SO_4 + H_2O$ bestätigt worden, ein Maximum fällt nahe mit der Zusammensetzung $H_2SO_4 + \frac{1}{2} H_2O$ zusammen.

Ähnliche Messungsreihen über das spez. Leitvermögen von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen und Schwefelsäure-SO_3-Gemischen sind für 25° nach Versuchen von Bazlen von Knietsch[1251]) mitgeteilt. Die Werte sind in den folgenden beiden Tabellen enthalten; die Zahlen für Oleum, die ein größeres Konzentrationsgebiet als das von Kohlrausch bearbeitete umfassen, sind in Fig. 21 graphisch dargestellt.

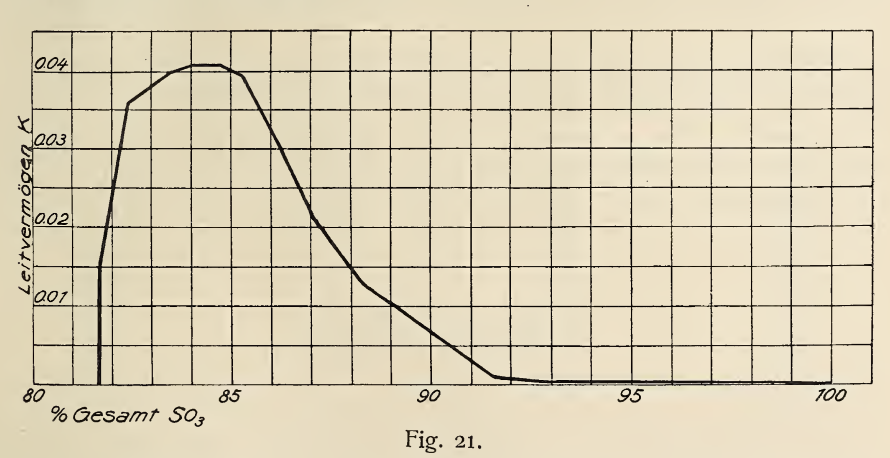


Fig. 21.

Spez. Leitvermögen (κ) von Schwefelsäure-Wassergemischen bei 25° (cm^{-1} Ohm^{-1}) nach Bazlen-Knietsch[1251])*).

Proz. H_2SO_4	10_4 κ	Proz. H_2SO_4	10_4 κ	Proz. H_2SO_4	10_4 κ
78,4	1453	92,01	1246	99,55	396
79,8	1301	94,0	1211	99,64	323
82,14	1178	96,11	1097	99,74	249
83,97	1163	96,2	1104	99,78	208
84,68	1147	97,46	1090	99,87	153
86,03	1170	98,27	793	99,88	153
86,79	1178	99,21	447	99,95	117
89,92	1237				

*) Die in Ohm angegebenen Werte der Originalmitteilung sind nicht unmittelbar verwendbar, weil die Widerstandskapazität des benutzten Gefäßes fehlt. Herr Dr. Bazlen-

Spez. Leitvermögen ($\varkappa$) von H_2SO_4—SO_3—Gemischen bei 25° (cm^{-1} Ohm^{-1}) nach Bazlen-Knietsch[1251]).

SO_3, gesamt, %	SO_3, frei %	$10^4\ \varkappa$	SO_3, gesamt, %	SO_3, frei %	$10^4\ \varkappa$	SO_3, gesamt, %	SO_3, frei %	$10^4\ \varkappa$
81,7	0,34	141,8	86,3	25,5	295,6	92,7	60,3	3,96
81,74	0,5	163,0	87,05	29,5	215,3	93,4	64,0	3,04
82,4	4,0	358,8	88,3	36,3	131,1	94,4	69,6	1,15
83,44	9,8	396,4	89,0	40,2	57,37	95,4	75,0	0,689
84,2	14,0	405,5	90,5	45,0	37,26	96,35*)	80,0	0,218
84,7	16,7	405,5	90,8	50,0	16,45	96,87**)	83,0	0,131
85,2	19,4	391,0	91,6	54,0	9,09	98,16***)	90,0	0,014

Zwischen dem Maximum des Leitvermögens der verdünnten Schwefelsäure und dem Maximum der anderen starken Säuren (HNO_3 und HCl) besteht ein nur geringfügiger Unterschied, der sich mit steigender Temperatur noch weiter verringert. Das äquivalente Leitvermögen von Schwefelsäurelösungen geringeren Gehalts bei 18°, das später auch von anderen Forschern studiert worden ist, wurde bereits 1885 von F. Kohlrausch[1505]), dessen Ergebnisse in der folgenden Tabelle wiedergegeben sind, genau gemessen. Er leitete aus seinen Zahlen für das Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung und 0° C den Wert 370 ab, während Arrhenius[1506]) dafür 356 fand.

Äquivalentleitvermögen von verdünnter H_2SO_4 (η = Gr.-Äq./ccm). 18°

$1000\ \eta$	$\Lambda_{18} = \frac{\varkappa}{\eta}$	$1000\ \eta$	$\Lambda_{18} = \frac{\varkappa}{\eta}$
0,0005	(368)	(0,3)	210
0,001	361	0,5	205
0,002	351	1	198
0,005	330	2	183,0
0,01	308	3	166,8
(0,02)	286	4	151,4
0,03	272	5	135,0
0,05	253	7	105,5
0,1	225	10	70
(0,2)	214		

Das Leitvermögen der verdünnten Schwefelsäure ist auch noch bei anderen Temperaturen untersucht worden, so bei 25° von Noyes und Eastman[1507]) für die Verdünnungen v = 10 bis v = 2000 und von Hunt[1508]) für v = 5 bis v = 100.

Wetham[1509]) maß die Leitfähigkeit verdünnter Schwefelsäure bei 0°, wobei er eine regelmäßige Zunahme der Dissoziation bis zu $^1/_{2000}$-normaler Lösung fand.

Ludwigshafen war so freundlich, diese Größe (c = 0,0872) mitzuteilen uud selbst die oben angeführten Tabellen neu zu berechnen sowie zeichnerisch darzustellen. Die Werte von Bazlen-Knietsch unterhalb 75% H_2SO_4 stimmen — auch unter Berücksichtigung des Temperaturunterschiedes — mit Kohlrauschs Zahlen nicht überein und sind hier fortgelassen.

*) Bei 27°.
**) Bei 32°.
***) Bei 36°.

Der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens von Schwefelsäurelösungen läßt sich nach Kohlrausch[1502]) und Grotrian[1510]) durch eine quadratische Formel darstellen. Es folgen hier zunächst die von Grotrian beobachteten und nach der Formel: $\varkappa_t = \varkappa_0\ (1 + ct + c't^2)$ berechneten (und zum Teil von Kohlrausch umgerechneten) Werte von $\varkappa_0$, c und c'.

Proz. H_2SO_4	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
$\varkappa_0 \cdot 10^4$	1605	2960	4032	4755	5140	5203	5017	4632	4133	3595	2960	2389
$c \cdot 10^4$	177	190	203	216	227	239	250	261	271	280	289	298
$c' \cdot 10^6$	— 62,1	— 60,0	— 55,9	— 49,8	— 41,6	— 31,5	— 19,3	— 5,2	+ 10,9	+ 29,1	+ 79,2	+71,4

Proz. H_2SO_4	66,16	84,5	96,4	99,4	101,1
$\varkappa_0 \cdot 10^4$	1664	465	521	42	86
$c \cdot 10^4$	332	497	344	376	374
$c' \cdot 10^6$	122	641	330	1120	663

Später sind diese Messungen für Temperaturen unter 0^0 von Kunz[1511]) fortgesetzt worden:

Proz. H_2SO_4	19,1	28,0	32,7	37,3	42,05	45,5	50,9	56,3	60,9	63,8	70,4
$\varkappa_0 \cdot 10^4$	5190	5140	5000	4810	4470	4170	3570	2840	2320	1930	1260
$c \cdot 10^4$	108	219	203	225	203	245	246	261	269	275	296
$c' \cdot 10^6$	— 540	+ 67	9	69	191	132	115	167	186	198	+ 221

Überführungszahlen.

Die Überführungszahlen der Schwefelsäure sind oft gemessen worden. Die ersten Untersuchungen rühren von G. Wiedemann[1512]) und W. Hittorf[1513]) her. Der erstere hat 3 Bestimmungen für die Prozentgehalte von 2,68, 10,63 und 16,17 ausgeführt und dabei die Überführungszahl n des Anions für die erste und letzte Konzentration zu $0{,}176_3$, für die mittlere zu $0{,}188_8$, also einen fast konstanten Wert, gefunden. Hittorf dagegen, der ein weitaus größeres Intervall untersuchte, konnte eine erhebliche Abhängigkeit der Überführungszahl von der Konzentration feststellen, eine Untersuchung der Abhängigkeit von der Temperatur hat er dagegen noch nicht in Betracht gezogen. Er fand

Proz. H_2SO_4	0,62	1,01	4,11	15,59	41,01	64,21
n	0,206	0,212	0,177	0,174	0,288	0,400

Diese Resultate stimmen gut mit denen Wiedemanns und zeigen für hohe Konzentrationen eine starke Zunahme.

Die Abhängigkeit der Überführungszahl von der Temperatur ist für

Schwefelsäure zuerst von Bein[1514]) untersucht worden, der folgende Werte für eine 0,05 äqu.-normale Lösung ermittelte:

Temp.	11°	23°	96°
n	0,175	0,200	0,304

Die eingehendste Untersuchung über diesen Gegenstand rührt von W. Stark[1515]) her, der Konzentration und Temperatur variierte. Er kam zu folgenden Ergebnissen:

Proz. H_2SO_4	$0{,}59_4$	$5{,}48_5$		$39{,}61_1$		41,98	42,10	42,01	50,45	62,05
t° C	31°	16	7	7,5	2	35—37			36°	15
n	0,204	0,198	0,191	0,215	0,220	0,280	0,288	0,273	0,450	0,497

Proz.	70,24	70,13	81,03
t° C	29	47	16
n	0,569	0,709	0,644

O. F. Tower[1516]) fand in dem Konzentrationsintervall von 0,02 bis 0,2 äq.-norm. die Überführungszahl von der Konzentration unabhängig, dagegen abhängig von der Temperatur, und zwar in folgender Weise:

$$n_t = 0{,}1788 + 0{,}0011\,(t - 20^0),\quad (8^0 < t < 32^0),$$

ein Verhalten, das ihn zu der Annahme veranlaßte, daß bis zu $^1/_5$ normaler Konzentration die Dissoziation in die Ionen $H^{\cdot}$ und SO_4'' stattfindet.

Weitere Messungen, die aber nichts wesentlich Neues zutage förderten, sind die von Huybrechts [von H. Jahn veröffentlicht[1517])] und von Knothe[1518]).

Durch Messung elektromotorischer Kräfte von Konzentrationsketten haben D. Mc. Intosh[1519]) und A. Kendrick[1520]) die Überführungszahlen der Schwefelsäure bestimmt. Ersterer fand sie in dem Intervall von 1 bis 1000 Litern fast unabhängig von der Verdünnung.

Ionenbeweglichkeit.

Der Entdecker des Gesetzes von der unabhängigen Wanderung der Ionen, F. Kohlrausch[1521]) hat sich selbst auch am eingehendsten mit dem Studium dieser Größe und ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung und der Temperatur beschäftigt. Der Einfluß der Verdünnung ist nach Kohlrausch für $H^{\cdot}$-Ionen und SO_4''-Ionen in der folgenden Tabelle (für 18°) gegeben, in der m die Anzahl Äquivalente im Liter sowie u und v die Beweglichkeiten des Kations $H^{\cdot}$ und des Anions SO_4'' bedeuten.

m	0	0,0001	0,0002	0,0005	0,001	0,002	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1
$H^{\cdot}$; u	315	315	314	312	311	310	309	307	304	301	294
SO_4''; v	68,3	66,6	66,0	65,0	63,8	—	58,7	55,5	51,5	45	40

Den Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit $\frac{d \ln u}{dt}$ bzw. $\frac{d \ln v}{dt}$ hat F. Kohlrausch[1522]) bei 18° für $H^{\cdot} = 0{,}0154$ und für $^1/_2\, SO_4'' = 0{,}0227$ gefunden.

Die Beweglichkeit des SO_4''-Ions bei 25° hat G. A. Hulett[1523]) aus Leitfähigkeitsmessungen an Calciumsulfat bei verschiedenen Verdünnungen, wie folgt bestimmt:

1/m	∞	10^4	$5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	10^3	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$	10^2	50
v	68,3	66	65	62,5	60	57	51	46	41

Die Übereinstimmung mit den Werten von F. Kohlrausch ist unter Berücksichtigung des Temperaturkoeffizienten wenig gut. Bei höheren Konzentrationen rührt diese Abweichung wohl daher, daß in diesem Gebiete die Beweglichkeiten für zweiwertige Ionen in Verbindung mit einwertigen andere sind als in Verbindung mit zweiwertigen Ionen, für die verdünnteren Lösungen aber ist die Verschiedenheit um so weniger verständlich, als die von F. Kohlrausch[1524]) gegebenen Leitfähigkeitswerte für gesättigte Gipslösungen bei allen Temperaturen ausgezeichnet mit den entsprechenden Hulettschen Werten übereinstimmen. Auch Noyes und Falk[1525]) haben die Beweglichkeiten der Schwefelsäureionen bei unendlicher Verdünnung bestimmt und für $H^{\cdot}$ $u = 350$ und für SO_4'' $v = 80{,}0$ bei 25° gefunden. B. D. Steele und R. B. Denison[1526]) haben die Beweglichkeit des SO_4'' aus $CaSO_4$ zu 68,2 und aus K_2SO_4 zu 68,3 gefunden. Erwähnt sei schließlich noch die Bestimmung von O. Masson[1527]), auf die nicht näher eingegangen werden soll, da sie nur einen relativen Wert für das SO_4''-Ion geliefert hat.

Die Reibung der SO_4''-Ionen in Lösungen, die ein g-Ion im Liter enthalten, hat H. Euler[1528]) zu 0,948 berechnet.

Die Dielektrizitätskonstante der Schwefelsäure ist verhältnismäßig selten untersucht worden. Die ältesten Messungen sind wohl die von Weber[1533]) der für Lösungen verschiedener Konzentration Dielektrizitätskonstanten von 39 bis 47,9 fand. Später hat dann P. Walden[1531]) die Dielektrizitätskonstante der konzentrierten Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,85 bei 20° nach der Drudeschen Methode untersucht und bei einer Wellenlänge von 73 cm der elektrischen Wellen ε größer als 84 gefunden. Den Temperatureinfluß auf diese Konstante haben Dewar und Fleming[1532]) zum Gegenstand einer Untersuchung gemacht.

Optisches Brechungsvermögen.

Das Bestreben, Gesetzmäßigkeiten in den Eigenschaften der Stoffe zu finden, hat zu einer Reihe von Untersuchungen über das Brechungsvermögen der wasserfreien Schwefelsäure sowie ihrer Lösungen in Wasser geführt. Zunächst ist das Verhalten der reinen konzentrierten Schwefelsäure von Interesse. In der bereits bei der Besprechung der physikalischen Eigenschaften des Trioxyds erwähnten Arbeit teilt Nasini[1270]) Messungen mit, die an einer Schwefelsäure mit nur $^1/_2$ Proz. Wasser ausgeführt worden sind. Er fand

an diesem Gemisch, für welches eine Dichte $d_4^{23} = 1,82730$ ermittelt wurde, bei 23° C die folgenden Brechungsexponenten (n)

$\lambda_{(\mu\mu)} =$	$G^1(H_\gamma)$ 434	$F(H_\beta)$ 486	D 589	$C(H_\alpha)$ 656
n =	1,43745	1,43353	1,42922	1,42659

An Schwefelsäure-Wassergemischen hat wohl Le Blanc[1534]) die ersten diesbezüglichen Studien angestellt, die den ganzen Bereich umfassen, sich aber nur auf den Brechungsexponenten für die D-Linie bei 20° erstrecken und auf sieben Konzentrationen beschränken. Le Blanc hat auch die Molekularrefraktion aus seinen Resultaten berechnet. Wie man aus der folgenden Tabelle ersieht, ergibt sich für diese Größe eine geringe Abnahme mit steigendem Gehalt an H_2SO_4.

Gew.-Proz. H_2SO_4	4,78	10,10	21,68	35,77	60,98	79,68	94,11
$d_{20^0}^{20^0}$	1,03171	1,06846	1,14299	1,27190	1,51810	1,73829	1,83938
$n_D^{20^0}$	1,33890	1,34527	1,35756	1,37731	1,40998	1,43459	1,42879
$MR = M\frac{n-1}{d}$	22,82	22,88	22,74	22,62	22,50	22,42	22,23

Eine größere Zahl von Messungen über das gleiche Konzentrationsintervall hat Cheneveau[1535]) für die D-Linie im Zusammenhang mit Dichtebestimmungen der untersuchten Lösungen bei 15° C angestellt, die im folgenden wiedergegeben sind:

Brechungsvermögen (n) und Dichte (d) von Schwefelsäure-Wassergemischen bei 15°.

Gew.-proz. H_2SO_4	n_D^{15}	d_{15}	Gew.-proz. H_2SO_4	n_D^{15}	d_{15}
95,38	1,4317	1,8364	27,20	1,3667	1,1944
89,87	1,4379	1,8131	24,60	1,3636	1,1742
83,88	1,4377	1,7641	21,92	1,3602	1,1538
77,33	1,4312	1,6909	19,15	1,3568	1,1326
70,15	1,4216	1,6037	16,22	1,3532	1,1118
61,69	1,4104	1,5122	13,26	1,3494	1,0899
52,36	1,3981	1,4165	10,15	1,3456	1,0681
41,99	1,3853	1,3203	6,93	1,3418	1,0458
29,91	1,3702	1,2168	3,41	1,3375	1,0221

Die neuesten, anscheinend sehr genauen Messungen, die sich auf die D-Linie bei 17,5° C beziehen, sind von B. Wagner[1536]) ausgeführt und von Mahlke für die Tabellen von Landolt-Börnstein umgerechnet worden. Sie beziehen sich auf das Intervall von 1 bis 30 Proz. H_2SO_4 und sind in sehr kleinen Intervallen ausgeführt worden.

Gew.-proz. H_2SO_4	1	2	3	4	5	6	7	8
$n_D^{17,5^0}$	1,33449	1,33572	1,33686	1,33801	1,33912	1,34023	1,34134	1,34245
Gew.-proz. H_2SO_4	9	10	12	15	20	25	30	—
$n_D^{17,5^0}$	1,34355	1,34465	1,34679	1,34999	1,35513	1,36007	1,36475	—

Schließlich sind noch die Messungen von Hess[1537]) zu erwähnen, der außer der D-Linie noch die F- und G-Linie berücksichtigt hat, und seine Untersuchung über das ganze Mischungsbereich ausgedehnt hat. Seine Ergebnisse bei 15^0 C sind:

H_2SO_4 Gew.-proz.	H_2SO_4 Vol.-Proz.	d^{15}	$n_C^{15^0}$	$n_D^{15^0}$	$n_F^{15^0}$	$n_G^{15^0}$
0	0	0,99913	1,33184	1,33364	1,33775	1,34100
19,981	11,931	1,13814	1,35588	1,35782	1,36223	1,36563
39,757	26,363	1,29359	1,37959	1,38169	1,38632	1,39002
59,980	44,847	1,48032	1,40429	1,40653	1,41139	1,41520
80,096	68,585	1,69550	1,42854	1,43083	1,43586	1,43958
100	100	1,84167	1,42564	1,42772	1,43226	1,43277

Alle Messungen hier aufzuführen würde zuviel Platz in Anspruch nehmen, es möge daher für die folgenden ein Hinweis genügen. Gladstone und Hibbert[1538]) [siehe auch Gladstone[1539])] haben die Molekularrefraktion außer für die D-Linie auch für die Linien H_α und H_β bestimmt. Zu erwähnen sind dann noch die Untersuchungen von van der Willigen[1540]), Handl und Weiß[1541]), F. Kohlrausch und Hallwachs[1542]), Fery[1543]), Becquerel[1544]) und von Vely und Manley[1445]). Die Messungen von Dinkhauser[1546]) beziehen sich hauptsächlich auf schwefelsaure Salze.

Aus dem Brechungsvermögen läßt sich nach Dieterici[1546a]) das Refraktionsvolumen (= Refraktionsäquivalent) des gelösten Stoffs berechnen, wofür die Formel

$$n - 1 = \alpha \cdot W + \beta S$$

gegeben wird, in der $\alpha = (n_W - 1)V_W$ und $\beta = (n_S - 1)v_S$ die Refraktionsvolumina des Wassers und der wasserfreien Schwefelsäure, W und S die Zahl der in der Raumeinheit der Lösungen enthaltenen Molekeln bedeuten: Unter Verwertung der Messungen von Wagner und Heß findet Dieterici, daß das Refraktionsvolumen der Schwefelsäure über das Gebiet von 0 bis 100 Proz. konstant ist und für Zimmertemperatur den Wert 23,0 ccm/Mol besitzt.

Nachdem bereits Becquerel[1547]) die **elektromagnetische Drehung** von Schwefelsäure-Wassergemischen, welche der Zusammensetzung des Monohydrats und des Trihydrats entsprechen, für die D-Linie gemessen und die spezifische Drehung gleich 0,247 bzw. 0,286 gefunden hatte, und nachdem Wachsmuth[1548]) die spezifische Drehung der konzentrierten Schwefelsäure zu 0,3915 (molekulare Drehung = 2,1317) ermittelt hatte, wurden spätere eingehendere Messungen wesentlich unter den Gesichtspunkten der elektrolytischen

Dissoziationstheorie bzw. der Theorie der Hydratisierung in Lösung unternommen. Zu Gunsten der letzten lassen sich bindende Schlüsse aus den Messungen nicht herleiten. In Bezug auf die erstere widersprechen sich die Ansichten der Forscher, da Perkin[1549]) findet, daß sich das magnetische Drehungsvermögen mit der Temperatur und Konzentration in anderer Weise ändert, als nach der Dissoziationstheorie zu erwarten ist, während Walker[1550]) keinen Widerspruch findet.

Perkin hat die molekulare Drehung (dimensionslos) von etwa 9 bis 100 proz. Schwefelsäure für die D-Linie untersucht und eine kleine Zunahme mit wachsender Konzentration gefunden:

Gew.-Proz. H_2SO_4	9,179	47,41	47,41	73,00	93,66	99,92
Temp. ^{0}C	14,7	15,6	90,1	16,9	15,3	17,1
Mol.-Drehung m_t^D	1,921	1,983	2,011	2,114	2,258	2,304

Die neueren Messungen von J. Forchheimer[1551]), die bei 20^0 ausgeführt nahe den gleichen Konzentrationsbereich umfassen, stimmen im ganzen mit den eben erwähnten gut überein, zeigen aber keine ausgesprochene Abhängigkeit von der Konzentration, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

d	Proz. H_2SO_4	n	spez. Drehung	Mol.-Drehung
1,6129	70,07	11,53	0,381	2,072
1,4901	59,26	9,01	0,381	2,072
1,3872	49,10	6,95	0,366	1,991
1,2756	36,68	4,77	0,360	1,960
1,1791	25,00	$3,00_8$	0,372	2,030
1,0612	9,25	$1,00_2$	0,402	2,196

Hydrate der Schwefelsäure in wässriger Lösung.

Die Tatsache, daß es mehrere feste kristallisierte Hydrate der Schwefelsäure gibt, hat anscheinend schon frühzeitig zu der Vermutung Veranlassung gegeben, daß diese Hydrate auch im gelösten Zustande existieren. Die Unstetigkeiten, welche in den Kurven auftreten, die verschiedene physikalische Eigenschaften in Abhängigkeit von dem Prozentgehalt darstellen, schienen eine Bestätigung dieser Ansicht zu geben.

Die ersten, die auf diese Weise Hydrate in Lösung feststellen zu können glaubten, waren Langberg[1611]) und Mendelejeff[1612]). Die graphische Darstellung der Abhängigkeit des Gehaltskoeffizienten der Dichte $\left(\frac{ds}{dp}\right)$ von dem Prozentgehalt der Schwefelsäure zeigt nach den Untersuchungen dieser beiden Forscher Knickpunkte, welche mit Zusammensetzungen der Lösungen zusammenfallen, die folgenden Werten entsprechen:

H_2SO_4 (100,00 Proz.); $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (73,13 Proz.);
$H_2SO_4 \cdot 3H_2O$ (47,57 Proz.) und $H_2SO_4 \cdot 150H_2O$ (3,50 Proz.).

Zwischen diesen Punkten sollte die erwähnte Größe $\left(\frac{ds}{dp}\right)$ sich als lineare Funktion des Prozentgehalts darstellen lassen. Außerdem wurden später eine Anzahl anderer Beziehungen zwischen Dichte und thermischer Ausdehnung als Funktionen der Zusammensetzung betrachtet und die hierbei gefundenen Maxima und Minima mit den gesuchten Hydraten in Lösung in Zusammenhang gebracht. Die Lage aller dieser ausgezeichneten Punkte, die mehr oder weniger gut mit diesen Hydraten zusammenfallen, ist aber von der Temperatur nicht unabhängig und daher schon aus diesem Grunde nicht als beweiskräftig anzusehen.

Nach Mendelejeff hat sich am eingehendsten Pickering[1613]) mit dem Studium der Hydrate in Lösung befaßt und dabei, außer den bereits erwähnten Eigenschaften, noch die Beziehungen zwischen elektrischer Leitfähigkeit, spezifischer Wärme, Lösungswärme, thermischer Ausdehnung und den Gefrierpunkten einerseits und Konzentration anderseits in den Kreis der Betrachtung gezogen.

Die Kontraktion von Schwefelsäurelösungen z. B. zeigt nach Pickering[1614]) ein Maximum, dessen Lage jedoch von der Temperatur abhängig ist, was aus den folgenden von ihm gegebenen Zahlen hervorgeht.

Temp. °C	8	17,9	28,1	38,2
Proz. H_2SO_4	67,0	67,5	69,1	70,1
Kontraktion	0,06283	6183	6104	5991

Nach Bineau[1615]) liegt ein Kontraktionsmaximum von 0,0619 bei 15° das dem Prozentgehalt 68,2 enspricht.

Aber weder durch Pickerings Versuche noch durch die zahlreichen anderer Autoren konnte der bindende Beweis für das Vorhandensein von Hydraten in Lösung geführt werden. Es ist dies ohne weiteres verständlich, da nach den Gesetzen der chemischen Massenwirkung niemals an bestimmten Stellen das Auftreten bestimmter Hydrate zu erwarten ist. Es müssen vielmehr alle überhaupt möglichen Hydrate, wenn auch in sehr verschiedenen von der Konzentration abhängigen Mengenverhältnissen, zugegen sein, so daß Unstetigkeiten, Maxima oder Minima, infolge von Hydratbildung in Lösung nicht auftreten können. Diese Eigentümlichkeiten der Kurven physikalischer Eigenschaften, die infolgedessen andere Ursachen haben müssen, können somit nicht zum Nachweis der fraglichen Hydrate herangezogen werden, und zwar auch aus dem Grunde nicht, weil es vorkommt, daß Maxima oder Minima für mehrere Eigenschaften auf einen Punkt zusammenfallen, der in seiner Zusammensetzung gar keinem Hydrat der Schwefelsäure entspricht.

Aus den angeführten Gründen sind alle früheren Versuche, aus den Eigenschaften der Lösungen Beweise für die Existenz von Hydraten herleiten zu wollen, als mißlungen anzusehen. Auch gegen die neueren Versuche von Jones[1616]) und seinen Mitarbeitern[1619]), so interessant sie an sich sind, lassen sich Einwände besonders thermodynamischer Natur geltend machen. Trotzdem soll auf die leitenden Gedankengänge dieser Arbeiten hier kurz eingegangen werden. Jones bestimmt den Dissoziationsgrad verschieden konzentrierter wässeriger Schwefelsäurelösungen aus dem Verhältnis der molekularen

Leitfähigkeit bei der betreffenden Konzentration zu der bei unendlicher Verdünnung in dem Intervall von 1,0 bis 4,37 mol.-normal, wobei μ_∞ aus Messungen der Gefrierpunktserniedrigung sehr verdünnter Lösungen berechnet wird. Mit Hilfe der so ermittelten Molekülzahlen werden nun die Gefrierpunktserniedrigungen unter der Voraussetzung strenger Proportionalität zwischen Konzentration und Gefrierpunktserniedrigung berechnet. Das Verhältnis der berechneten zu der tatsächlich gefundenen Gefrierpunktserniedrigung ergibt dann die Mengen des gebundenen Wassers, wenn man annimmt, daß bei der Hydratbildung Wasser als Lösungsmittel verschwindet und so die tatsächliche Konzentration eine höhere ist, als nach den angewandten Stoffmengen anzunehmen.

In der folgenden kleinen Tabelle sind nach den Rechnungen von Jones unter H die Anzahl Mole H_2O, die mit einem Mol H_2SO_4 als Hydratwasser verbunden sind, für die verschiedenen Konzentrationen m Mole H_2SO_4 / 1000 ccm Lsg. aufgeführt:

m	1,0	1,5	2,0	2,5	2,73	3,28	3,825	4,37
H	16,8	15,7	14,0	12,4	10,7	10,2	10,0	9,3

In einer späteren Arbeit hat Jones[1618]) auf demselben Wege die Hydratisierung der Schwefelsäure zu bestimmen versucht, wobei aber μ_∞ unmittelbar gemessen wurde. Er erhielt folgende Ergebnisse:

m	0,60	0,80	1,00	1,50	2,00	2,50	2,73	3,28	$3,82_5$	4,37	4,50	5,0
H	3,3	3,9	3,9	9,2	10,4	10,2	10,6	10,0	10,4	9,4	9,3	8,6

Bei Lösungen von 0,1 bis 0,4 mol-norm. wurde keine Hydratisierung gefunden. Die neueren Bestimmungen stimmen für die höheren Konzentrationen von 2,73 mol norm. ab mit den früheren gut überein, in den niederen Konzentrationen ergeben sich z. T. recht erhebliche Abweichungen, die den verschiedenen Methoden, μ_∞ zu bestimmen, zuzuschreiben sind. Die weiteren dieses Problem betreffenden Arbeiten von Jones und seinen Mitarbeitern sind unter Nr. [1619]) im Literaturverzeichnis zusammengestellt. Wie bereits erwähnt, sind die Voraussetzungen dieser Rechnung höchst bedenklich.

Einwandfreier ist eine andere Methode, die Hydratisierung der Schwefelsäure zu bestimmen, die gleichfalls von Jones[1617]) herrührt, sich allerdings aber auf andere Lösungsmittel als Wasser bezieht. Jones zeigte zunächst, daß die Gefrierpunktserniedrigungen, die Gemische von Alkohol und Wasser in Eisessig hervorrufen, sich additiv aus den Erniedrigungen der Komponenten zusammensetzen; wenn dagegen H_2SO_4 und H_2O in Eisessig gelöst werden, so waren die Gefrierpunktserniedrigungen viel geringer als die additiv berechneten.

Aus diesen Abweichungen läßt sich berechnen, daß in Eisessig bei großem Überschuß an Wasser das Hydrat $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, bei weniger Wasser das Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ existenzfähig ist. In verdünnten Lösungen dissoziieren diese Hydrate z. T. in H_2SO_4 und H_2O.

Außer den bereits erwähnten Methoden, Hydrate der Schwefelsäure in wässeriger Lösung nachzuweisen, kommt noch die im folgenden kurz skiz-

zierte in Betracht. Verdünnt man eine einfach mol-normale Lösung von Schwefelsäure in Alkohol allmählich mit Wasser, so nimmt der Dissoziationsgrad der Säure ab, bis die Lösung etwa 7 Proz. Wasser enthält; dann erst tritt mit weiterer Zunahme des Wassergehalts eine Steigerung der Dissoziation ein. Aus diesem Verhalten schließen Kormann und Brassert[1620]) auf die Existenz von Hydraten, namentlich auf das Hydrat H_2SO_4, H_2O.

Eine kritische Besprechung der verschiedenen Versuche, Hydrate der Schwefelsäure in Lösung nachzuweisen, findet man bei Domke und Bein[1358]).

Thermochemie der Schwefelsäure.

1. Die **Bildungswärme***) der flüssigen Schwefelsäure aus den Elementen, d. h. aus rhombischem Schwefel, sowie aus gasförmigem Wasserstoff und Sauerstoff ist von Thomsen[1453]) und Berthelot[1454]) bestimmt worden:

$$[S] + 2\{O_2\} + \{H_2\} = (H_2SO_4) + 192920 \text{ cal (Thomsen)}$$
$$+ 192200 \text{ cal (Berthelot)}$$

Die Bildungswärme aus rhombischem Schwefel, gasförmigem Sauerstoff und flüssigem Wasser ist nach Thomsen[1453]) und nach Berthelot[1415])

$$[S] + 1{,}5\{O_2\} + (H_2O) = (H_2SO_4) + 124560 \text{ cal (Thomsen)}$$
$$+ 124000 \text{ cal (Berthelot).}$$

Geht man bei der Berechnung von Schwefeldioxyd anstatt von Schwefel aus, so ergibt sich nach Thomsen[1453]) für die beiden folgenden Reaktionen:

$$\{SO_2\} + \tfrac{1}{2}\{O_2\} + (H_2O) = (H_2SO_4) + 53480 \text{ cal.}$$
$$\{SO_2\} + \{O_2\} + \{H_2\} = (H_2SO_4) + 121840 \text{ cal.}$$

Berthelot[1458]) fand für erstere Reaktion 54400 cal.

Festes Schwefeltrioxyd verbindet sich mit der berechneten Menge Wasser zu Schwefelsäure unter Wärmeentwicklung:

$$[SO_3] + (H_2O) = (H_2SO_4) + 21320 \text{ cal (Thomsen)}$$
$$+ 20400 \text{ cal (Berthelot)}$$

2. Die **Hydratationswärme,** d. h. die Wärmemenge, die ein Mol kristallisierte Schwefelsäure bei der Aufnahme von 1 Mol Wasser entwickelt, ist von Berthelot[1455]) ermittelt worden:

$$[H_2SO_4] + (H_2O) = [H_2SO_4,\ H_2O] + 8800 \text{ cal}$$
$$[H_2SO_4] + [H_2O] = [H_2SO_4,\ H_2O] + 7500 \text{ cal.}$$

Etwas abweichend davon fand Pickering[1456]), für die letzte Reaktion 6533 cal. Weiter fand Berthelot[1457]) für:

$$(H_2SO_4) + (H_2O) = [H_2SO_4,\ H_2O] + 9000 \text{ cal.}$$

In neuerer Zeit ist die Wärmeentwicklung bei der Bildung des Hydrats aus der Differenz der Lösungswärmen der konzentrierten Schwefelsäure und des Hydrats in Wasser von Brönsted[1461]) bestimmt und im Mittel von drei Messungen zu 6710 cal gefunden worden. Woher die große Abweichung der Berthelotschen Zahl von der sicher zuverlässig ausgeführten Messung von Brönsted stammt, läßt sich nicht feststellen.

3. Die älteste kalorimetrische Bestimmung der **Schmelzwärme** der kristallisierten Schwefelsäure, d. h. der Verbindung H_2SO_4, rührt von

---

*) Eckige Klammern [ ] bedeuten festen, runde ( ) flüssigen und geschweifte { } gasförmigen Zustand.

Berthelot[1459]) her, der den Wert 860 cal für ein Mol fand. Da seine Schwefelsäure wasserhaltig war, so ist die Zahl zu klein ausgefallen, wie aus den späteren Messungen anderer Autoren hervorgeht.

Die Schmelzwärme wurde von Pickering[1460]) gleich 2350 cal/Mol gefunden. Brönsted[1461]), der zugleich den Temperaturkoeffizienten dieser Wärmetönung bestimmte, gibt den Ausdruck $W = 2485 + 6{,}1\,t$ (°C) cal/Mol, während Knietsch (Hantzsch[1462]) den Wert 2236 cal/Mol ermittelte. In leidlicher Übereinstimmung mit dem Ergebnisse von Knietsch befindet sich der von Hantzsch[1462]) aus seinen Messungen der Gefrierpunktserniedrigung in wasserfreier konzentrierter Schwefelsäure (Gefrierpunktskonstante = 70,02 °C), berechnete Wert von 2248 cal/Mol. Auf dem gleichen Wege ermittelten Oddo und Scandola[1464]) 2297 cal/Mol, die den entsprechend kleineren Wert 68,1° für die kryoskopische Konstante gefunden hatten. Da diese letzteren Zahlen für etwa 10,5 °C gelten, so müßten sie zum Vergleich mit dem Brönstedschen Wert, noch um 64 cal verkleinert werden, wodurch die Übereinstimmung noch etwas weniger gut wird.

Für die Schmelzwärme des Monohydrats, $H_2SO_4 \cdot H_2O$ fanden Berthelot[1463]) 3680 cal/Mol, Hammerl[1465]) die beiden Werte 4050 und 4182 cal/Mol, Luginin und Dupont[1466]) 4521 cal|Mol und Pickering[1460]) 4630 cal/Mol. Brönsted[1461]) gab für die Schmelzwärme W neuerdings den Ausdruck: $W = 4290 + 18{,}8\,t$ cal/Mol. Da der Schmelzpunkt bei 8,4° C liegt, so ist die Zahl von Brönsted um 158 cal zu vergrößern und befindet sich dann in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert von Luginin und Dupont. Das Mittel dieser beiden Messungsergebnisse 4500 cal dürfte wahrscheinlich dem richtigen Wert nahe kommen.

Bei der Berechnung der Schmelzwärme von $H_2SO_4 \cdot H_2O$ mit Hilfe der Konstanten der Gefrierpunktserniedrigung, die von Lespieau[1467]) zu 48° ermittelt wurde, ergibt sich 3800 cal/Mol ein Wert, der allerdings weniger mit den letzteren als mit dem von Berthelot übereinstimmt.

4. Wie beim Schwefeltrioxyd besteht auch bei der Schwefelsäure die Möglichkeit, die **Verdampfungswärme** auf verschiedenen Wegen zu bestimmen. Die Berechnung aus der Dampfdruckkurve kommt hier nicht in Betracht, dagegen ist die Konstante E der molekularen Siedepunktserhöhung von Beckmann[1468]) für Schwefelsäure als Lösungsmittel bei 331,7° zu 5,33 bestimmt worden, woraus sich für die Verdampfungswärme der Wert 133,7 cal/g herleitet, während die allerdings schon ältere direkte kalorimetrische Bestimmung von Person[1469]) bei 326° C den Wert $122{,}1_2$ cal/g ergab.

Aus der Trouton-Schiffschen Formel für die Siedepunktskonstante, $E = 9{,}6 \cdot 10^{-5} \cdot 98 \cdot T$, berechnet sich 5,63 für die molekulare Siedepunktserhöhung, eine Zahl die nicht sehr wesentlich von der direkt bestimmten abweicht.

5. **Lösungs- und Verdünnungswärme.** Die bei der Auflösung von einem Mol konzentrierter wasserfreier Schwefelsäure in verschiedenen Mengen Wasser entwickelten Wärmemengen sind von verschiedenen Forschern gemessen worden. Die älteste Untersuchung ist die von Favre und Quaillard[1470]) aus dem Jahre 1860. Hierauf folgen zeitlich die Messungen von J. Thomsen[1471]), sodann die von Pfaundler[1472]), von Pickering[1473]) und zuletzt die von Brönsted[1471]). Die Ergebnisse der Messungen dieser fünf Arbeiten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, worin die erste

Spalte unter n die Anzahl Mole Wasser angibt, in der ein Mol Schwefelsäure gelöst wird. Die Zusammenstellung zeigt, daß durchweg die Thomsenschen Zahlen erheblich kleiner als die der anderen Autoren sind, was wahrscheinlich von einer falschen Konzentrationsbestimmung herrührt. Die Ergebnisse von Pfaundler, Pickering und Brönsted stimmen gut, z. T. sogar sehr gut miteinander überein und auch die von Favre und Quaillard gewonnenen Werte weisen eine für die zu jener Zeit noch nicht sehr große Vollkommenheit der Messungen von Wärmemengen bemerkenswerte Übereinstimmung mit denen der drei zuletzt erwähnten Forscher auf. Die Messungen von Pfaundler sind bei 11 bis 16,7^0 die von Thomsen bei 18^0 die anderen wohl durchweg in der Nähe von Zimmertemperatur angestellt.

Lösungswärme von 1 Mol H_2SO_4 in n Molen Wasser.

n	Favre und Quaillard	Thomsen (18^0)	Pfaundler (11^0—6,7^0)	Pickering	Brönsted
0,5	3544	—	3666	3706	3750
1	6512	6379	6776	6667	6710
1,5	8354	—	8680	—	8790
2	9756	9418	9998	9906	10020
3	11596	11137	11785	11698	11640
4	12776	—	12858	12902	12830
5	13662	13108	13562	13742	13710
6	14416	—	14395	14407	14370
7	15008	—	—	—	14890
8	15474	—	—	—	15260
9	—	14952	—	15675	15580
19	—	16256	—	16916	—
49	—	16684	—	17361	—
99	—	16858	—	17610	17600
199	—	17065	17690	17748	17760
399	—	17313	—	18073	18120
799	—	17641	—	18560	18500
1599	—	17857	—	18967	19040

In seiner umfassenden Untersuchung über die Schwefelsäure hat Knietsch[1251]) auch die Lösungs(Verdünnungs-)wärme verschieden konzentrierter Schwefelsäuren und des Oleums*) untersucht und aus seinen Versuchsergebnissen durch graphische Interpolation die Wärmetönungen für runde Prozentgehalte an Schwefeltrioxyd abgeleitet. Die so gefundenen Zahlen sind in den beiden folgenden Tabellen vereinigt.

SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	g-Cal. / g H_2SO_4	SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	g-Cal. / g H_2SO_4	SO_3 Proz.	H_2SO_4 Proz.	g-Cal. / g H_2SO_4
50	61,25	39	61	74,73	68	72	88,20	119
51	62,48	41	62	75,95	72	73	89,43	126
52	63,70	44	63	77,18	75	74	90,65	133
53	64,93	46,5	64	78,40	79	75	91,55	139
54	66,15	49	65	79,63	83,5	76	93,10	146
55	67,38	51,5	66	80,85	88	77	94,33	152
56	68,60	54	67	82,08	93	78	95,55	160
57	69,83	57	68	83,30	98	79	96,78	168
58	71,05	59,5	69	84,53	103	80	98,00	178
59	72,28	62	70	85,75	108	81	99,23	188
60	73,50	65	71	86,98	113	81,63	100,00	193

*) 40—15 g Säure auf 5—7 kg Wasser bei 18—22^0.

Proz. SO_3 gesamt	Proz. SO_3 frei	Lösungswärme d. flüss. Oleums g-cal/g·H_2SO_4	Proz. SO_3 gesamt	Proz. SO_3 frei	Lösungswärme des flüss. g-cal/g·H_2SO_5	Lösungswärme des festen g-cal/g·H_2SO_4
82	2,0	199	90	45,6	308	286
83	7,5	210	91	51,0	325	304
84	12,9	223,5	92	56,4	344	322
85	18,3	237,5	93	61,9	363	340
86	23,8	250	94	67,3	381	360
87	29,2	265	95	72,8	401	380
88	34,7	278	96	78,3	421	402
89	40,1	292	97	83,7	442	423
			98	89,1	465	442
			99	94,6	490	463
			100	100,0	515	486

Aus seinen Versuchen hat Thomsen[1474a]) eine Formel für die Lösungs- bzw. Verdünnungswärme der Schwefelsäure abgeleitet:

$$Q = \frac{17860\,b}{b + 1{,}7983\,a}\ \text{cal},$$

in der Q die Wärmemenge bedeutet, die bei der Auflösung von a Mol Schwefelsäure in b Molen Wasser entwickelt wird.

Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und den nach dieser Formel berechneten Werten ist nur zwischen den Grenzen $b/a = n = 1$ und $n = 19$ befriedigend, bei größeren Verdünnungen ist sie jedoch als schlecht zu bezeichnen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

n	beobachtet	berechnet	Diff. beob.-ber.	n	beobachtet	berechnet	Diff. beob.-ber.
1	6379	6382	− 3	49	16684	17228	−544
2	9418	9404	+14	99	16858	17541	−683
3	11137	11167	−30	199	17065	17701	−636
5	13108	13135	−27	399	17313	17880	−467
9	14952	14886	+66	799	17641	17821	−180
19	16256	16315	−59	1599	17857	17840	+ 17

Der Differentialquotient der Thomsenschen Formel nach b bedeutet die Wärmetönung, welche bei Zusatz von einem Mol Wasser zu einer unendlichen Menge Schwefelsäurelösung, die auf a-Mole Säure b-Mole Wasser enthält, auftritt. Dieser Ausdruck lautet:

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = \frac{1{,}798_3\,a \cdot 17860}{(b + 1{,}798_3\,a)^2}$$

und ist von Thomsen über ein größeres Konzentrationsintervall geprüft und bestätigt worden. Bei größeren Verdünnungen gilt diese Formel, wie zuerst von v. Steinwehr[1475]) gezeigt worden ist, nicht mehr. Rümelin[1476]), der diesen Befund bestätigte, gibt für das Verdünnungsintervall von 20 bis 32 Mole Wasser auf ein Mol Schwefelsäure folgenden Ausdruck:

$$\frac{\partial Q}{\partial b} = -\frac{558}{b} + \frac{28120}{b^2}\ \text{cal.}$$

Von Interesse ist die Kenntnis des Temperaturkoeffizienten der integralen Lösungswärme der konzentrierten Schwefelsäure, eine Größe, die jedoch nicht leicht direkt zu messen ist. Rousseau und Tite[1477]) fanden eine Zunahme der Lösungswärme mit der Temperatur, da sie diese Wärmetönung bei 8⁰ zu 16060 cal bei 100⁰ C dagegen zu 18460 cal maßen. Mit Hilfe der bekannten Kirchhoffschen Beziehung

$$\frac{dU}{dT} = \Sigma c - \Sigma c',$$

welche aussagt, daß die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur gleich der Differenz der Wärmekapazitäten vor und nach der Reaktion ist, läßt sich aus der spezifischen Wärme der konzentrierten Schwefelsäure sowie der des Wassers und der verschiedenen resultierenden Lösungen die Änderung der Wärmetönung mit der Temperatur berechnen. Diese Rechnung hat Brönsted[1474]) unter Zugrundelegung der Bironschen Messungsergebnisse der spezifischen Wärmen von Schwefelsäurelösungen ausgeführt. Die von ihm berechnete Tabelle möge hier im Auszug folgen; es bedeutet

$$x = \frac{\text{Mole } H_2SO_4}{\text{Mole } H_2SO_4 + \text{Mole } H_2O}.$$

x	$\frac{dU}{dT}$ cal.	x	$\frac{dU}{dT}$
0,001	+ 27,0	0,40	+ 3,5
0,005	+ 22,6	0,50	— 0,5
0,01	+ 20,1	0,60	+ 0,4
0,05	+ 10,9	0,70	+ 1,3
0,10	+ 12,4	0,80	+ 1,5
0,20	+ 12,6	0,90	+ 1,0
0,30	+ 8,0		

Die von Howard[1478]) beschriebene Methode der Bestimmung des Prozentgehalts der Schwefelsäure durch Messung der Verdünnungswärme setzt eine so sichere Kenntnis der Abhängigkeit dieser Wärmetönung von der Konzentration voraus, daß genaue Werte wohl kaum, jedenfalls aber nur bei höheren Konzentrationen zu erwarten sind.

Zwischen der Verdünnungswärme der Schwefelsäure und der Änderung der freien Energie beim Verdünnen hat Nernst[1479]) eine Beziehung gefunden, auf die im Folgenden kurz eingegangen werden soll. Differenziert man die von Thomsen[1474a]) aus seinen Untersuchungen abgeleitete Formel für die Verdünnungswärme der Schwefelsäure nach $n = \frac{b}{a}$, so erhält man $\frac{\partial Q}{\partial n} = \frac{32150}{(n + 1,8)^2}$, wobei der Differentialquotient die Lösungswärme von ein Mol Wasser in einer unendlichen Menge Schwefelsäure von der Verdünnung n bedeutet. Die Differenz der Lösungswärmen bei zwei verschiedenen Verdünnungen entspricht der Wärmeentwicklung, welche mit dem Transporte eines Mols H_2O aus der einen Lösung in die andere verbunden ist. Die Arbeit, welche mit dem gleichen Vorgange verknüpft ist, läßt sich bei Gültig-

keit der Gasgesetze durch den Ausdruck $A = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$ (p_1 und p_2 sind Dampfdrucke der Lösungen) wiedergeben. Wie aus der folgenden von Nernst[1479]) gegebene Tabelle hervorgeht, sind die auf beiden Wegen berechneten Energiebeträge über ein weites Konzentrationsbereich einander gleich.

n	$\frac{\partial Q}{\partial n}$	Diff.	$RT \log \frac{p_1}{p_2}$
∞	0		
		3,96	10,1
91,6	3,95		
		29,5	31,0
29,2	33,48		
		85,1	85,2
14,66	118,6		
		116,9	117,6
9,93	235,5		
		308,5	307,1
5,89	544,0		
		202,0	180,6
4,76	746,0		
		1082,0	1080,0
2,40	1828,0		

Eine Betrachtung der Formel: $A - U = T \frac{dA}{dT}$ lehrt nun, daß in diesem Falle (weil $A = U$) die Größe dA/dT und hiermit zugleich auch dU/dT verschwindend klein sein müssen. Diese letztere Folgerung ist durch Messung der spezifischen Wärmen von Schwefelsäurelösungen durch Thomsen[1480]) bestätigt worden. Es gilt somit die von Nernst gefundene Beziehung nicht nur für die Temperatur, bei der die Messungen ausgeführt siud, sondern über ein weites Temperaturbereich.

Wie bereits erwähnt, hat die Thomsensche Formel keine unbegrenzte, Gültigkeit und ist für größere Verdünnungen durch die von Rümelin zu ersetzen. Auch die mit Hilfe dieser Formel berechneten Werte befinden sich in guter Übereinstimmung mit den aus den Dampfdrucken berechneten Werten.

Zwischen der Verdünnungswärme einer Lösung und den Dampfspannungen der Lösung und der des reinen Wassers besteht nach Kirchhoff[1482]) die thermodynamische Beziehung:

$$q = RT^2 \frac{d \ln \frac{p_L}{p_W}}{dt}.$$

Als Verdünnungswärme ist in diesem Falle die Wärmemenge aufzufassen, die beim Zusatz von 1 g-Mol Lösungsmittel zu einer unendlichen Menge Lösung auftritt. Die Formel gilt streng nur, wenn die idealen Gasgesetze anwendbar sind, erlaubt aber in diesem Falle, die Verdünnungswärme aus den Dampfspannungskurven der Lösung und des reinen Wassers zu berechnen.

Aus der Thomsenschen Formel für die Mischungswärme läßt sich die gleiche Wärmetönung berechnen.

Die Übereinstimmung der auf beiden Wegen gewonnenen Resultate ist von C. Hacker[1481]) in der Weise gezeigt worden, daß er einmal unter Einsetzung der aus der Thomsenschen Formel gewonnenen Werte für q in die obige Gleichung

$$\frac{d\ln \frac{p_L}{p_w}}{dt}$$

berechnete, sodann aber, indem er die gleiche Größe aus Messungen der Tensionsdifferenz zwischen Lösung und reinem Wasser bei Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0 C und der Tension des reinen Wassers bestimmte.

Trotz der bedeutenden Erwärmung, welche beim Vermischen von Schwefeltrioxyd bzw. Schwefelsäure mit Wasser eintritt, sind doch Gemenge von Eis und der einen oder der anderen dieser beiden Substanzen wegen des außerordentlich tief liegenden eutektischen Punktes (bis zu -75^0 C) mit Erfolg als Kältemischungen verwendet worden. Schon Pfaundler[1483]) hat hierüber Versuche angestellt und die für verschiedene Mischungsverhältnisse erhaltenen Temperaturen wie folgt, angegeben:

100 Gewichtsteile enthalten	H_2SO_4 (66,19 Proz.) Gew. Teile	47,7	42,0	28,4	18,8	11,2	7,0
	Schnee, Gew. Teile	52,3	58,0	71,6	81,2	88,8	93,0
Die Temp. sinkt bis (^{0} C)		-37^0	-35^0	-30^0	-25^0	-20^0	-16^0

Nach Kremann und Hofmeister[1484]) kann man für das Hydrat $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ eine Temperatur von -75^0 C erreichen. Hierbei hat die feste Mischung eine Zusammensetzung von 68 Proz. Hydrat und 32 Proz. Eis. Bei Verwendung des Anhydrids sind in der Mischung 32 Proz. SO_3 und 68 Proz. Eis enthalten.

6. Für eine exakte Berechnung der **elektrolytischen Dissoziationswärme** wäre eine genaue Kenntnis des Dissoziationszustandes erforderlich. Da die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist, bei der die Dissoziationskonstante nur für die zweite Stufe einigermaßen genau bekannt ist, so ist es nicht möglich die Dissoziationswärme für jede Stufe zu bestimmen. Die wenigen in der Literatur sich findenden Zahlen, die überhaupt nur einen orientierenden Wert besitzen, beziehen sich daher auf die jeweilige Summe für beide Stufen, wobei der Anteil jeder Stufe je nach der Konzentration, bei der die Bestimmung ausgeführt wird, ein verschiedener ist.

Aus der von Thomsen[1489]) gemessenen Neutralisationswärme hat Petersen[1490]) die Dissoziationswärme der Schwefelsäure näherungsweise berechnet. Dieser Berechnung liegt die Überlegung zugrunde, daß bei vollständiger Dissoziation von Säure und Base der Vorgang der Neutralisation allein in der Vereinigung der Ionen des Wassers besteht, daß demnach für alle starken Säuren und Basen die Neutralisationswärme den gleichen Betrag, eben den Betrag der Dissoziationswärme des Wassers haben muß. Für schwache Säuren dagegen muß sich die Neutralisationswärme um den Betrag der zur Aufspaltung der Säure in ihre Ionen erforderlichen Wärmemenge unterscheiden. Auf Grund dieser Überlegung berechnete Petersen für die Dissoziationswärme der Schwefelsäure + 2300 cal.

Auf dem gleichen Wege haben Muller und Bauer[1491]) für die zweite Stufe den wohl genaueren Betrag von + 5020 cal bei 18—20° C gefunden.

Die gleiche Größe hat mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen Noyes[1492]) für das Temperaturintervall von 18—156° C unter Benutzung der bekannten thermodynamischen Abhängigkeit der Wärmetönung dieses Vorgangs von dem Temperaturkoeffizienten der Dissoziationskonstanten berechnet und folgende Beziehung aufgestellt

$$W_D = 3575 + 65\, t.$$

7. Die **Neutralisationswärme** der Schwefelsäure sollte, wie bereits erwähnt, stets die gleiche Wärmetönung und zwar sehr nahe die negativ genommene Dissoziationswärme des Wassers ergeben. Dies ist tatsächlich bei allen starken Basen nahezu der Fall. Bei den schwachen finden sich dagegen erhebliche Abweichungen, besonders auch dann, wenn das bei der Reaktion gebildete Salz so wenig löslich ist, daß es ganz oder teilweise ausfällt. Am besten wird dieses Verhalten durch die Resultate von Thomsen[1493]) illustriert, der die Neutralisationswärme bei der Vereinigung zahlreicher Basen bei etwa 18—19° mit Schwefelsäure gemessen hat.

Base	Kalorien	Base	Kalorien	Base	Kalorien
2KOH	31290	$Mn(OH)_2$	26480	CuO	18800
2NaOH	31380	$Ni(OH)_2$	26116	PbO[1])	23380
2LiOH	31290	$Co(OH)_2$	24670	Ag_2O	14490
2TlOH	31130	$Fe(OH)_2$	24920	$Al_2O_3xH_2O$	3 × 20990
$Ba(OH)_2$	36900*)	$Cd(OH)_2$	24220	$Cr_2O_3xH_2O$	3 × 16440
$Sr(OH)_2$	30710	$Zn(OH)_2$	23410	$Fe_2O_3xH_2O$	3 × 11280
$Ca(OH)_2$	31140	$Cu(OH)_2$	18800		
$Mg(OH)_2$	31220	$2NH_4(OH)$	28150		

Die Messungen beziehen sich sämtlich auf je zwei Äquivalente Säure und Base in verdünnter wässeriger Lösung. Ergänzt und bestätigt werden diese Resultate durch die Messungen anderer Autoren, deren Ergebnisse im Folgenden zusammengestellt sind.

Base	cal	Autor	Base	cal	Autor
NaOH	15870	Berthelot[1496])	$^1/_2 Mn(OH)_2$	13500	Berthelot[1497])
KOH	15700	Berthelot[1494])	$^1/_2 HgO$	1300	Varet[1498])
NH_4OH	14500	Berthelot[1495])	$^1/_2 HgO$	5900	Varet[1498])
$^1/_2 Ba(OH)_2$	18400	Berthelot[1496])	$^1/_3 Al(OH)_3$	16570	Berthelot[1499])
$^1/_2 Mg(OH)_2$	15100	Berthelot[1496])	$^1/_3 Cr(OH)_3$	8200	Berthelot[1499])
$^1/_2 Zn(OH)_2$	11700	Berthelot[1496])	$^1/_3 Fe(OH)_3$	5700	Berthelot[1495])
			$^1/_2 UO_2(OH)_4$	4750	Aloy[1500])

Ferner durch die neueren Messungen von Mathers und Germann[1501]), welche die Wärmetönung bei der Neutralisation von zweifach normaler Schwefelsäure mit gleich starker Natronlauge bei 15° C zu 15813 cal, von 1 normaler Säure bei 18° C zu 15670 cal, $^1/_2$ normaler Säure bei 18° C zu 15889 cal und von $^1/_4$ normaler Säure bei derselben Temperatur zu 15361 cal fanden.

*) Einschließlich Fällungswärme des entstandenen Sulfats.

Dampfdrucke der Gemische von Wasser und Schwefeltrioxyd.

Während die Komponenten des Systemes H_2O und SO_3 verhältnismäßig leicht flüchtig sind, hat ihre Verbindung H_2SO_4 einen sehr geringen Dampfdruck, und daher zeigt die Dampfdrucklinie der Gemische ein sehr ausgeprägtes Minimum bei einer Zusammensetzung, die nahezu der Verbindung H_2SO_4 entspricht. Unsere Kenntnisse über die Dampfdrucke der SO_3—H_2O-Gemische setzen sich aus zahlreichen Einzelmessungsreihen zusammen, die vorwiegend die Bestimmung von Partialdrucken zum Ziele hatten.

Die **Wasserdampfspannung** von Schwefelsäurelösungen verschiedenen Gehalts ist eine Größe, die ihrer Wichtigkeit wegen häufig Gegenstand sehr genauer Messungen gewesen ist. Die grundlegende Untersuchung, welche auch für lange Zeit die einzige blieb, rührt von Regnault[1416]) her, dessen Messungen sich über ein Temperaturintervall von 5 bis 35⁰ C und ein Konzentrationsbereich von 24,3 bis 84,5 Proz. H_2SO_4 erstrecken. Die folgende Tabelle enthält einen Auszug der von diesem Forscher gegebenen Resultate.

Grad Celsius	H_2SO_4 + 1 H_2O 84,48% 1,780 mm	H_2SO_4 + 2 H_2O 73,13% 1,654 mm	H_2SO_4 + 3 H_2O 64,47% 1,554 mm	H_2SO_4 + 4 H_2O 57,65% 1,477 mm	H_2SO_4 + 5 H_2O 52,13% 1,420 mm	H_2SO_4 + 7 H_2O 43,75% 1,340 mm	H_2SO_4 + 9 H_2O 37,69% 1,287 mm	H_2SO_4 + 11 H_2O 33,10% 1,247 mm	H_2SO_4 + 17 H_2O 24,26% 1,176 mm
5	0,105	0,388	0,861	1,294	2,137	3,168	4,120	4,428	5,478
7	0,108	0,430	0,985	1,510	2,464	3,643	4,728	5,164	6,300
9	0,112	0,476	1,125	1,753	2,829	4,176	5,408	5,980	7,216
11	0,118	0,527	1,280	2,025	3,240	4,773	6,166	6,883	8,237
13	0,124	0,586	1,454	2,331	3,699	5,443	7,013	7,885	9,374
15	0,131	0,651	1,648	2,674	4,215	6,194	7,958	8,995	10,641
17	0,139	0,725	1,865	3,059	4,793	7,036	9,014	10,222	12,054
19	0,149	0,808	2,108	3,492	5,440	7,980	10,191	11,583	13,628
21	0,159	0,901	2,380	3,977	6,166	9,039	11,506	13,090	15,383
23	0,171	1,006	2,684	4,523	6,979	10,226	12,974	14,760	17,338
25	0,184	1,125	3,024	5,135	7,892	11,557	14,613	16,610	19,516
27	0,199	1,258	3,405	5,822	8,914	13,050	16,443	18,659	21,944
29	0,216	1,408	3,830	6,594	10,060	14,723	18,485	20,929	24,650
31	0,235	1,557	4,305	7,459	11,345	16,600	20,765	23,443	27,666
33	0,256	1,767	4,838	8,432	12,785	18,704	23,311	26,228	31,025
35	0,280	1,981	5,432	9,524	14,400	21,063	26,152	29,314	34,770

Die zeitlich nächsten Messungen wurden im Jahre 1886 von R. v. Helmholtz[1417]) veröffentlicht, umfassen jedoch in bezug auf Temperatur und Konzentration ein so kleines Intervall, daß ein Hinweis genügen möge.

Bedeutend umfassender als diese und die Messungen Regnaults ist die Untersuchung von Sorel[1418]), die in kleinen Intervallen das Konzentrationsgebiet von 44 bis 82 Proz. H_2SO_4 umspannend sich über die Temperaturen von 10⁰ bis 95⁰ C erstreckt. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse Sorels, die sich allerdings in bezug auf Genauigkeit nicht mit denen Regnaults messen können.

Dampfdrucke wässriger Schwefelsäure zwischen 10⁰ und 95⁰ (Sorel).

Temperatur		10⁰	15⁰	20⁰	25⁰	30⁰	35⁰	40⁰	45⁰	50⁰	55⁰	60⁰	65⁰	70⁰	75⁰	80⁰	85⁰	90⁰	95⁰
Dichte	H_2SO_4 Proz.	Drucke in mm Hg.																	
1,342	44	4,4	6,1	8,5	11,5	15,5	20,9	28,1	37,4	48,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,361	46	4,0	5,5	7,7	10,5	14,5	19,7	26,3	33,6	44,4	59,6	76,5	96,4	—	—	—	—	—	—
1,380	48	3,7	5,0	7,1	9,6	13,4	18,1	23,9	31,5	40,1	53,5	69,0	86,8	107,2	132,1	—	—	—	—
1,399	50	3,3	4,5	6,5	8,8	12,0	16,4	21,4	27,4	35,9	47,4	61,3	77,0	95,6	118,1	152,0	192,6	236,7	—
1,418	52	3,0	4,0	5,8	7,9	10,9	14,5	18,9	24,1	31,5	41,5	54,0	67,9	84,5	104,5	131,2	166,5	207,9	251,5
1,439	54	2,6	3,6	5,0	7,0	9,5	12,5	16,5	21,3	27,8	36,2	47,2	59,9	74,8	92,6	116,1	146,8	183,5	222,0
1,459	56	2,2	3,1	4,3	6,0	8,1	11,0	14,2	18,6	24,1	31,0	41,6	51,6	65,0	80,6	100.9	128,2	160,0	195,0
1,480	58	1,9	2,6	3,5	5,1	7,2	9,1	12,0	15,8	20,4	26,1	34,5	44,0	55,4	68,4	86,2	110,6	138,5	169,5
1,502	60	1,6	2,1	3,0	4,3	6,1	7,5	10,0	13,0	16,9	21,6	28,7	36,7	46,1	56,7	72,3	94,0	118,7	146,0
1,525	62	1,4	1,8	2,6	3,6	5,0	6,5	8,1	10,5	13,9	17,7	23,9	30,0	37,7	46,2	59,7	78,2	100,7	125,0
1,547	64	1,2	1,6	2,2	3,0	4,0	5,5	6,5	8,2	10,9	14,0	18,7	23,9	30,3	37,4	48,0	63,8	83,7	105,0
1,569	66	1,1	1,4	1,8	2,5	3,5	4,5	5,4	6,5	8,9	11,5	15,2	19,1	24,2	30,3	39,9	52,5	70,0	88,0
1,592	68	0,9	1,2	1,5	2,1	3,0	3,8	4,5	5,4	7,2	9,5	12,3	15,4	19,4	24,4	31,4	42,5	56,0	72,0
1,615	70	0,8	1,0	1,3	1,8	2,5	3,3	3,8	4,4	5,9	7,5	9,5	12,1	15,5	19,8	25,5	33,9	44,4	57,0
1,638	72	0,7	0,8	1,0	1,4	2,0	2,8	3,2	3,6	4,8	6,0	7,5	9,5	12,0	15,4	20,0	26,2	33,7	43,4
1,662	74	0,5	0,6	0,6	1,2	1,7	2,1	2,6	3,1	3,9	4,9	6,0	7,5	9,5	12,1	15,4	19,5	24,5	31,5
1,687	76	0,4	0,4	0,5	1,0	1,4	1,8	2,1	2,5	3,0	4,0	4,8	5,9	7,5	9,5	11,8	15,0	18,5	22,0
1,710	78	0,3	0,3	0,4	0,8	1,1	1,4	1,7	2,1	2,4	3,0	3,5	4,0	5,7	7,0	8,5	10,5	13,0	15,8
1,733	80	0,2	0,2	0,3	0,6	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	2.4	2,9	3,3	4,1	5,0	6,2	7,5	9,3	11,0
1,755	82	0,1	0,1	0,2	0,4	0,5	0,5	0,9	1,1	1,4	1,7	2,0	2,3	2,7	3,2	3,9	4,7	5,6	6,8

Für Konzentrationen von 77,5 bis 91,2 Proz. H_2SO_4 und die Temperaturen von 100 bis 200⁰ liegen die folgenden Messungen von Briggs[1422]) vor.

Proz. H_2SO_4	Temperatur in °C										
	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
77,51	20,2	42,5	71,0	112,5	168,5	300,0	—	—	—	—	—
79,17	14,3	33,8	56,2	86,2	132,0	210,0	335,0	—	—	—	—
81,81	8,5	18,8	32,5	51,0	75,7	126,5	207,5	322,5	—	—	—
84,26	5,3	11,1	18,5	29,5	46,0	76,7	118,5	180,0	282,5	—	—
87,32	2,4	5,0	8,7	15,0	26,3	43,5	63,8	92,5	132,5	191,0	367
91,22	—	—	—	6,9	10,0	15,0	25,0	40,6	62	92,5	149

Über ein noch größeres Konzentrationsintervall und besonders auch auf noch höhere Temperaturen hat Burt[1419]) seine Dampfdruckmessungen ausgedehnt, die sich bis 235° C erstrecken und in der folgenden Tabelle sowie auf S. 466 wiedergegeben sind.

Temp. °C	Gewichtsprozente H_2SO_4							
	24,92	30,46	35,54	41,01	48,37	54,24	62,81	70,78
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
55⁰	95,5	86,8	78,2	—	—	—	—	—
60	120,7	111,0	100,1	84,2	59,8	44,1	—	—
65	153,7	140,6	126,8	107,4	79,0	57,3	—	—
70	192,7	176,6	159,5	136,5	100,4	74,0	35,4	—
75	240,2	219,8	199,0	171,6	126,4	94,1	45,9	—
80	295,1	271,3	245,0	211,8	157,8	118,1	58,0	—
85	363,3	332,8	301,5	261,3	195,9	146,4	73,6	—
90	439,1	403,4	366,0	317,2	241,2	182,9	92,3	35,5
95	532,6	488,2	445,4	386,0	293,5	223,8	115,8	44,8
100	640,8	589,9	537,7	465,8	355,6	267,4	140,0	57,0
105	—	—	646,2	560,2	429,8	325,5	171,5	71,0
110	—	—	—	670,2	515,4	391,9	210,8	89,0
115	—	—	—	—	621,9	470,9	255,3	—
120	—	—	—	—	—	561,8	308,0	140,4
125	—	—	—	—	—	662,6	368,5	171,3
130	—	—	—	—	—	—	438,3	205,2
135	—	—	—	—	—	—	517,6	246,3
140	—	—	—	—	—	—	612,8	291,2
145	—	—	—	—	—	—	—	355,4
150	—	—	—	—	—	—	—	426,9
155	—	—	—	—	—	—	—	501,5
160	—	—	—	—	—	—	—	589,0

Weitere Messungen der Partialtensionen des Wasserdampfes von Schwefelsäurelösungen, auf die aber nicht näher eingegangen werden kann, rühren von Tate[1420]), Dieterici[1425]) (bei 0° C), Metzner[1421]), Brönstedt[1423]) und Hartung[1424]) her.

Für manche theoretische Zwecke, z. B. für die Berechnung der molekularen Dampfdruckerniedrigung, ist es vorteilhafter, anstatt den Dampfdruck der Lösung die Dampfdruckerniedrigung zu messen. Solche Beobachtungen sind z. B. von Dieterici[1425]) und Smits[1426]) bei 0° C und von Tammann[1427]) bei 100° C angestellt worden. Eingehendere Messungen bei einer ganzen Reihe von Temperaturen sind auf Veranlassung von Dieterici von Hacker[1428]) ausgeführt worden. Sie sind in der Tabelle S. 466 wiedergegeben. Die Dampfdruckerniedrigungen sind nach einer statischen

Dampfdrucke von Schwefelsäure nach Burt (Fortsetzung)

Temp. °C	74,36 mm	77,26 mm	78,50 mm	81,15 mm	85,14 mm	86,61 mm	88,4 mm	91,01 mm	70,78 mm
110	35,1	—	—	—	—	—	—	—	—
115	—	44,8	37,7	—	—	—	—	—	—
120	80,8	56,1	47,7	—	—	—	—	—	—
125	99,5	69,3	58,2	—	—	—	—	—	—
130	120,4	85,5	71,8	—	—	—	—	—	—
135	146,9	105,1	87,4	52,8	—	—	—	—	—
140	178,4	127,7	108,0	65,3	31,5	—	—	—	—
145	221,0	156,4	133,2	82,6	39,6	—	—	—	—
150	260,7	188,9	163,7	101,7	51,3	37,7	—	—	—
155	—	229,7	196,3	124,6	63,4	—	31,8	—	—
160	—	273,9	235,2	150,4	77,6	57,7	38,9	—	—
165	—	326,6	276,8	180,9	94,1	71,2	48,5	—	—
170	—	387,1	329,8	218,9	115,0	87,3	59,4	—	—
175	—	454,3	385,7	—	137,9	105,6	72,4	—	—
180	—	525,7	445,8	—	164,2	126,6	87,3	45,5	—
185	—	610,8	520,2	—	194,1	150,4	102,3	55,6	—
190	—	—	597,2	—	227,9	—	120,5	67,9	—
195	—	—	689,6	—	269,5	—	145,2	82,2	—
200	—	—	—	—	307,4	—	171,5	98,1	—
205	—	—	—	—	361,3	—	205,3	115,9	34,1
210	—	—	—	—	424,6	—	—	138,2	40,8
215	—	—	—	—	495,2	—	—	163,2	50,1
220	—	—	—	—	577,8	—	—	190,3	60,8
225	—	—	—	—	670,3	—	—	223,6	72,2
230	—	—	—	—	—	—	—	263,5	85,9
235	—	—	—	—	—	—	—	—	106,0

Methode direkt als Differenzen der Dampfdrucke des Wassers und der entsprechenden Lösung gemessen worden.

Dampfdruckerniedrigung ($p_W - p_L$) von Wasser durch Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen (Hacker)

g H_2SO_4 auf 100 g H_2O	t °C	$p_W - p_L$ mm	g H_2SO_4 auf 100 g H_2O	t °C	$p_W - p_L$ mm
28,257	+29,90	4,42	53,874	+32,1	11,87
	30,70	4,51		40,05	18,02
$d_{20/4} = 1,1550$	38,54	7,10	$d_{20/4} = 1,2600$	48,17	26,85
	39,35	7,51		49,60	28,96
	49,25	12,06		59,8	45,96
	49,85	12,32		71,07	73,25
	50,03	12,34			
	58,25	18,28	71,072	32,72	17,05
	59,20	18,72		40,15	25,03
	69,80	28,33	$d_{20/4} = 1,3164$	47,90	36,88
	80,75	45,88		49,45	39,52
	81,45	48,97		60,80	66,61
48,346	31,35	9,46	90,440	31,57	20,46
	39,77	14,79		31,90	20,74
$d_{20/4} = 1,2398$	50,57	24,98	$d_{20/4} = 1,3709$	40,10	32,16
	58,7	35,88		49,92	52,16
	59,25	36,73		60,45	84,53
	59,57	37,99			
	71,40	62,52			
	79,65	86,83			
	80,37	90,67			

Von den bisher mitgeteilten Dampfdrucken sind alle diejenigen, die sich auf Konzentrationen unter etwa 85 Proz. und Temperaturen unter 100° beziehen,

als reine Partial-Wasserdampfdrucke zu bezeichnen, während bei höheren Temperaturen bereits H_2SO_4 einen merkbaren Druck auszuüben beginnt, so daß die entsprechenden Werte aus den Tabellen von Briggs und Burt als Gesamtdrucke der Lösungen aufzufassen sind. Für die Beurteilung dieser Verhältnisse ist es wichtig, daß es neuerdings Thomas und Ramsay[1428a]) gelungen ist, die Partialdrucke der Schwefelsäure bei Konzentrationen von 86,8—99,6 Proz. von 140 bis 260° festzustellen. Sie führten ein trockenes Gas zuerst durch die Schwefelsäure, deren Druck zu bestimmen war und ließen es dann in sehr reines Wasser eintreten, das die mitgeführte Säure aufnahm. Aus der Änderung des Leitvermögens des vorgelegten Wassers ließ sich die übergeführte Menge H_2SO_4 und damit ihr Dampfdruck berechnen. Die Messungsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Partialdrucke an H_2SO_4 (p) aus Schwefelsäurelösungen bei t^0 (Thomas, Ramsay).

86,76 Proz. H_2SO_4 (d = 1,7920)		91,43 Proz. H_2SO_4 (d = 1,8520)		97,58 Proz. H_2SO_4 (d = 1,8424)		99,02 Proz. H_2SO_4 (d = 1,8391)	
t^0 C	p mm Hg	t^0 C	p mm Hg	t^0 C	p mm Hg	t^0	p mm Hg
210	0,178	182	0,130	140	0,226	140	0,325
216	0,314	215	0,331	160	0,402	160	0,444
218	0,325	232	1,37	178	6,480	180	0,912
225	0,553	245	3,02	190	1,505	190	2,49
		252	6,38	200	2,668	200	3,57
				214	4,120	218	6,65
				220	5,608	231	9,69
				232	6,789	250	19,80
				252	14,95	259	29,12
				261	22,38		

Diese Messungen lassen sich zusammenfassen durch die Formel

$$\log p = \alpha + \beta t + \gamma t^2,$$

für die die folgenden Konstanten gelten:

99,62 Proz. H_2SO_4	$\alpha = -6,3258$	$\beta = 0,0145$
97,58 Proz. H_2SO_4	$\alpha = -7,1161$	$\beta = 0,0158$
91,43 Proz. H_2SO_4	$\alpha = -15,8923$	$\beta = 0,0317$
86,76 Proz. H_2SO_4	$\alpha = -16,4098$	$\beta = 0,0324$

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes der H_2SO_4 von der Konzentration bei konstanten Temperaturen ist durch Figur 22 wiedergegeben.

Aus den Abweichungen der gefundenen Werte von den nach der Formel berechneten läßt sich ein Schluß ziehen auf die Dissoziation des Schwefelsäuredampfes, und zwar ergibt sich so für 250° ein Dissoziationsgrad von 0,09 und für 240° von 0,045, während für 230° keine Dissoziation mehr nachweisbar ist. (Siehe S. 427.) Aus den ermittelten Dampfdrucken lassen sich auch die Verdampfungswärmen von H_2SO_4-Lösungen berechnen.

Während alle bisher mitgeteilten Dampfdruckmessungen an $SO_3 — H_2O$-Gemischen sich auf wässerige Schwefelsäure bezogen, also auf Gemische mit höchstens 81,63 Proz. Gesamt-SO_3 oder 50 Molar-Proz. SO_3, sind von

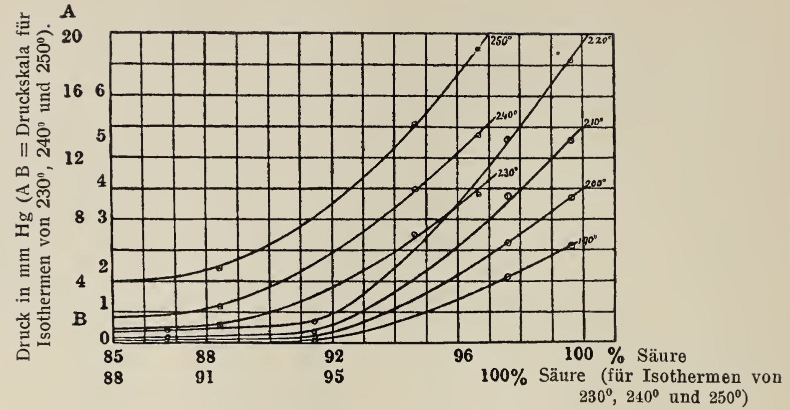


Fig. 22. H_2SO_4-Drucke nach Thomas-Ramsay.

Knietsch[1251]) auch die Dampfdrucke der rauchenden Schwefelsäure (Oleum) bestimmt worden. Die Messungen erfolgten in einem eisernen Apparat mit einem Manometer und können auf größere Genauigkeit keinen Anspruch erheben. Die Zahlenwerte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Dampfdrucke von rauchender Schwefelsäure (Oleum).

	Gehalt des Oleums an freier SO_3 in Proz.						
Temperatur	30 Proz. Atm.	40 Proz. Atm.	50 Proz. Atm.	60 Proz. Atm.	70 Proz. Atm.	80 Proz. Atm.	100 Proz. Atm.
35°	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75	0,340	0,475	1,000	1,570	2,525	2,800	3,300
80	0,400	0,575	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90	0,530	0,825	1,700	2,575	4,400	5,050	5,900
95	0,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

Nach diesen Werten und einigen anderen Bestimmungen an wasserhaltigen Säuren sind die Dampfdrucklinien der Figur 23 gezeichnet, die sehr deutlich die Minima des Dampfdruckes für die verschiedenen Temperaturen in der Nähe einer Säure von etwa 98 Proz. H_2SO_4 zeigen, worauf bei den Siedepunkten noch einmal eingegangen werden muß.

Infolge des Dampfdruckminimums bei $98^1/_3$ Proz. eignet sich ein Gemisch von dieser Zusammensetzung am besten als Absorptionsmittel sowohl für Schwefeltrioxyd als für Wasser. Zur Absorption des ersteren findet es bei dem Kontaktverfahren Verwendung, während es andererseits als Trocken-

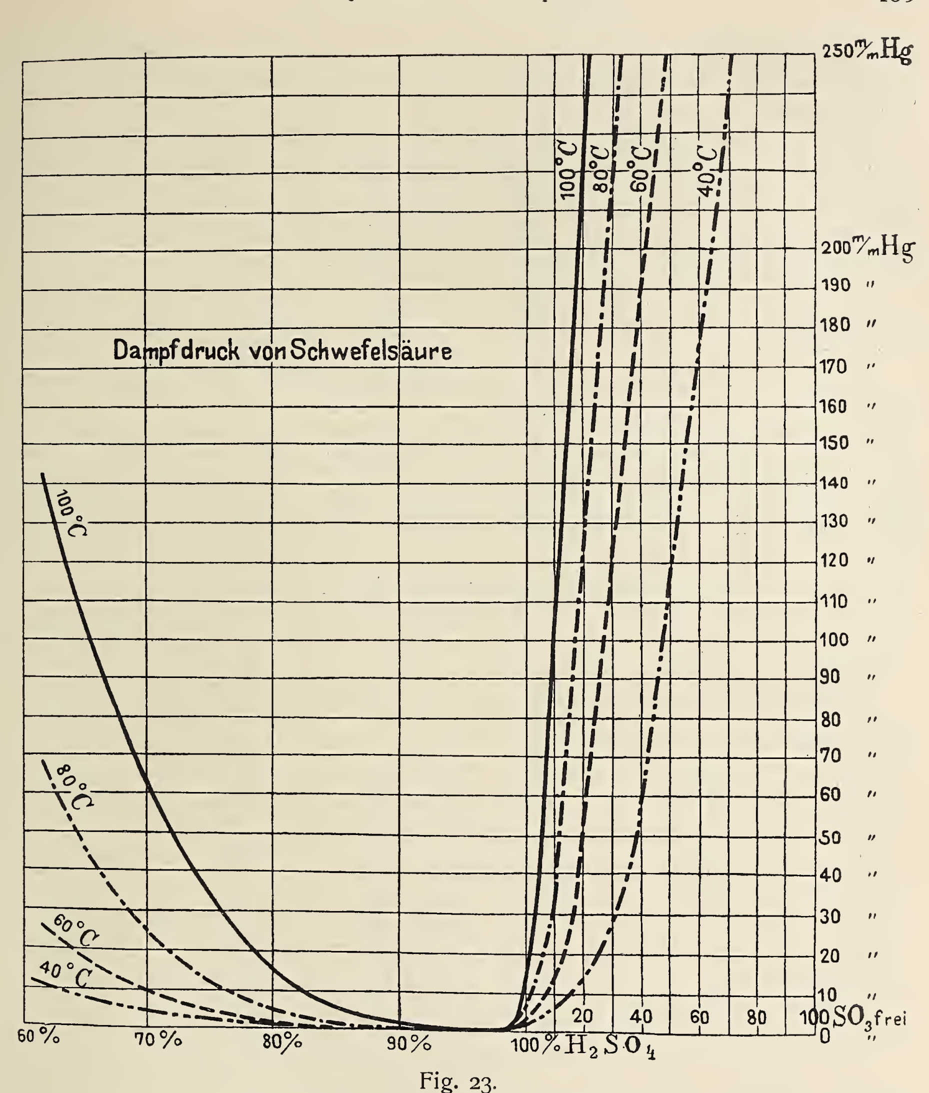


Fig. 23.

mittel zum Trocknen von Gasen dient, die nicht mit Schwefelsäure reagieren, oder von festen Substanzen, die Feuchtigkeit enthalten (in Exsiccatoren).

Die Dampfdrucke der Mischungen von Schwefelsäure und Salpetersäure zeigen nach Messungen von Ssaposchnikow [1429]) ein Maximum bei etwa 35 Proz. H_2SO_4.

Siedepunkte der reinen Schwefelsäure und der SO_3 — H_2O-Gemische.

Die Tatsache, daß in SO_3 — H_2O-Gemischen das Minimum des Dampfdruckes einer Schwefelsäure von etwa 98 Proz. und nicht dem reinen Monohydrat zukommt, läßt es erklärlich erscheinen, daß dies nicht unzersetzt siedet und destilliert. Diese immerhin auffallende Tatsache ist bereits von Marignac [1429a]) beobachtet worden, der feststellte, daß die 100 proz. Säure beim Erwärmen zuerst etwas SO_3 abgibt, bei 290° zu sieden beginnt, worauf der Siedepunkt dann schnell auf 338° steigt und konstant bleibt; der Gehalt der

konstant siedenden Säure beträgt 98,5 Proz. Pfaundler (s. unten) und Knietsch[1251]) fanden als höchsten Siedepunkt 317°, während Beckmann[1468]) 332° angiebt.

Wie in allen ähnlichen Fällen wird der Gehalt des konstant siedenden Gemisches etwas vom Druck abhängen; hierauf deuten auch Versuche von Pfaundler und Pölt[1411]), die bei verschiedenen Temperaturen durch reine H_2SO_4 einen Luftstrom leiteten und nach eingetretener Konstanz die Zusammensetzung des Rückstandes bestimmten. Sie fanden:

bei t° =	17°	98°	200°	240°	280°	300°	317°
Proz. H_2SO_4 im Rückstand	100	99,4	98,9	98,8	98,7	98,5	98,45.

Dies Verhalten läßt auf eine nicht unbeträchtliche Dissoziation des Monohydrates in SO_3 und H_2O schließen.

Die Siedepunkte wässeriger Schwefelsäuren (richtiger die Temperaturen des Siedebeginns) sind zuerst von Dalton (um 1800) bestimmt worden, doch waren dessen Zahlen wenig genau. Die neueren Messungen von Lunge[1430]) sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Siedepunkte wässeriger Schwefelsäurelösungen.

Gehalt an H_2SO_4 Proz.	beob. Siedepunkt °C	Barometerstand red. auf 0° mm	Gehalt an H_2SO_4 Proz.	beob. Siedepunkt °C	Barometerstand red. auf 0° mm
8,5	101,5	735,0	71,5	173	725,2
15,8	103,5	732,9	73,8	180	725,2
27,6	107	732,9	75,3	185,5	725,2
34,7	110	732,9	77,5	197	725,2
41,5	115	730,1	78,9	203,5	725,9
45,3	118,5	730,1	80,6	209	720,6
50,3	124	730,1	81,8	218	726,0
56,4	133	730,1	84,3	228	720,5
59,4	143	730,1	86,6	241,5	720,1
64,3	151,5	730,1	88,7	257	726,0
65,4	158,5	730,1	90,4	264	720,6
67,2	160	728,8	92,8	280	723,9
69,5	169	730,1	95,3	297	718,8

Aus diesen Zahlen hat Lunge durch graphische Interpolation die folgende Tabelle abgeleitet, die sich auf einen Barometerstand von 720—735 mm Hg (auf 0° red.) bezieht.

Proz. H_2SO_4	Siedepunkt °C	Proz. H_2SO_4	Siedepunkt °C	Proz. H_2SO_4	Siedepunkt °C	Proz. H_2SO_4	Siedepunkt °C
5	101	45	118,5	70	170	86	238,5
10	102	50	124	72	174,5	88	251,5
15	103,5	53	128,5	74	180,5	90	262,5
20	105	56	133	76	189	91	268
25	106,5	60	141,5	78	199	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	218,5	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295

Später hat dann Knietsch[1251]) die Anfangssiedepunkte wässeriger Schwefelsäuren und rauchender Schwefelsäuren wiederum bestimmt; seine Werte sind in der folgenden Tabelle enthalten.

Siedepunkte von SO_3 — H_2O-Gemischen (p = 750 — 759 mm Hg).

H_2SO_4 — H_2O-Gemische			H_2SO_4 — SO_3-Gemische (Oleum)		
Gesamt-SO_3 Proz.	H_4SO_4 Proz.	Siedepunkt	Gesamt-SO_3 Proz.	Freies SO_3 Proz.	Siedepunkt
50,36	61,69	140	82,3	3,64	212
57,88	70,90	162	83,4	9,63	170
66,44	81,49	202	86,45	26,23	125
72,84	89,23	240	89,5	42,84	92
78,56	96,26	292	93,24	63,20	60
80,44	98,54	317	99,5	97,2	43
81,56	99,91	273	—	—	—

Die Siedekurven für wässerige Schwefelsäure und für Oleum schneiden sich in einem sehr spitzen Winkel. Die für die ersten gefundenen Werte von Knietsch liegen ziemlich viel tiefer als die Zahlen von Lunge, was wohl auf die verschiedene Arbeitsweise zurückzuführen ist. Es handelt sich bei diesen Messungen nicht um sicher reproduzierbare Gleichgewichtszustände.

Über die im Dampf der Schwefelsäure eintretende Dissoziation vgl. S. 426 und besonders den Abschnitt „Dissoziation".

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch Schwefelsäure.

Die meisten Messungen der Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch die darin gelöste Schwefelsäure stammen aus Zeiten, in denen die Methode noch nicht zur größten Vollkommenheit ausgearbeitet war. Hierher gehören die Arbeiten von Pickering[1431]), von Loomis[1432]) und von M. Wildermann[1433]), bei denen ein Hinweis genügen möge. Die erste exaktere Untersuchung stammt von Hausrath[1434]), der die von Nernst verbesserte Methode benutzte und die Erniedrigung des Gefrierpunkts vermittels sehr empfindlicher Thermoelemente maß. Seine Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Die Messungen beziehen sich ausschließlich auf sehr verdünnte Lösungen und zeigen mit wachsender Konzentration zunächst einen Anstieg und hierauf von etwa 0,001 mol-n einen Abfall der molekularen Gefrierpunktserniedrigung.

$\frac{\text{Mol } H_2SO_4}{1000 \text{ g } H_2O} \times 10^4$	1,15	$3{,}31_5$	$6{,}45_8$	13,39	22,43	41,75	94,2	164,6
Gefrierpunktserniedrig. t^0 C $\times 10^4$	5,64	15,80	31,79	70,26	115,5	210,2	450,7	756,9
$\frac{t}{m}$	4,94	5,05	$5{,}20_3$	5,243	5,152	5,042	4,780	4,598

Von späteren Messungen, die aber meist nur kleine Konzentrationsbereiche umfassen, sind noch zu nennen die Arbeiten von Price[1435]), Jones und Getmann[1436]), Bedford[1438]), Drucker[1437]) und W. A. Roth und W. Knothe[1439]). Es mögen hier noch die Werte von Jones und Getmann folgen, die sich auf höhere Konzentrationen beziehen als die Hausrathschen Messungen. Die Konzentration m ist hier in Mol auf 1000 g Wasser gegeben.

m	1,0	1,5	2,0	2,5	2,73	3,28	3,825	4,37
Δ	4,189	7,443	11,296	16,275	21,00	29,00	41,00	53,00
Δ/m	4,189	4,962	5,648	6,510	7,69	8,84	10,72	12,13

Die vollständige Gefrierpunktslinie von Schwefelsäure, die bei höheren Konzentrationen allerdings nur mit geringer Genauigkeit bestimmt ist, findet sich in Tab. 474 und Fig. 24.

Gleichgewichte der Schwefelsäurehydrate mit Schwefelsäurelösungen.

Die festen Hydrate der Schwefelsäure mit ihren wichtigsten Eigenschaften sind bereits früher (S. 427) besprochen worden; ihre Gleichgewichte mit

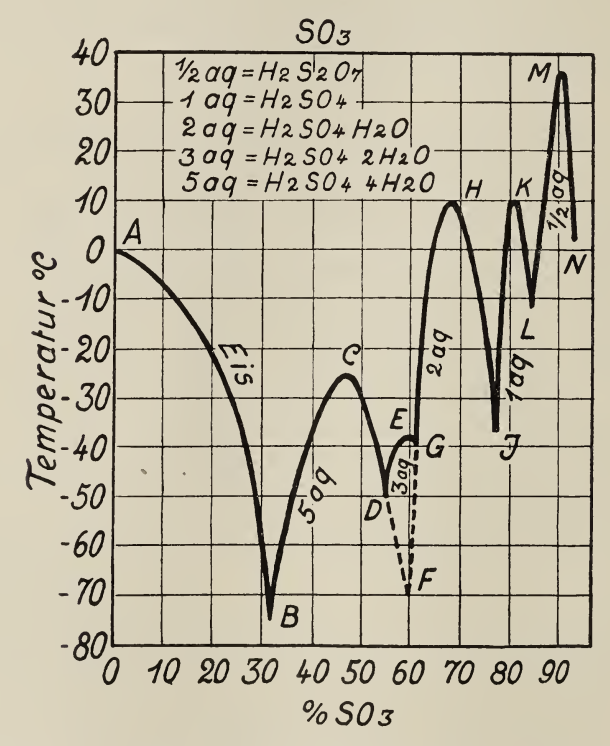


Fig. 24. Gleichgew. von Schwefelsäurehydraten mit Lösungen.

Schwefelsäurelösungen, die von verschiedenen Forschern untersucht wurden, sind von Meyerhoffer für die Tabellen von Landoldt-Börnstein zusammenfassend bearbeitet worden; die Meyerhoffsche Tabelle mit einigen Ergänzungen von Kremann ist nach der 5. Auflage des genannten Tabellenwerkes (1923) auf S. 474 u. 475 wiedergegeben und in der Fig. 24 graphisch dargestellt.

Die Konzentrationsangaben erfolgen hier nach Proz. Gesamt-SO_3; die entsprechenden Werte für Proz. H_2SO_4 oder (bei Oleum) Proz. freies SO_3 lassen sich aus der Tabelle entnehmen.

Vom Gefrierpunkt des reinen Wassers A senkt sich bei steigendem Gehalt an SO_3 die Gefrierpunktslinie der verdünnten Schwefelsäuren bis zum Punkte B (31 Proz. SO_3; -75^0); zwischen A und B scheidet sich beim Erstarren reines Eis ab. In B, dem kryohydratischen Punkt, tritt neben diesem auch das wasserreichste Hydrat $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ auf. Bei weiterer Zunahme des SO_3-Gehaltes steigt nunmehr der Gefrierpunkt wieder an, indem von B bis C das genannte Hydrat sich aus den Lösungen abscheidet; C ist der Schmelzpunkt des Hydrates $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$, d. h. in diesem Punkte (-25^0) hat die Lösung dieselbe Zusammensetzung wie der feste Stoff. Von C an sinkt bei weiterem Zusatz von SO_3 der Erstarrungspunkt wieder und zwar bis D (55,5 Proz. SO_3; -50^0), der dem kryohydratischen Punkte der Hydrate $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ entspricht. Auf der Linie DEG ist $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ mit Lösungen im Gleichgewicht und E ist der Schmelzpunkt des Hydrates, während G (61 Proz. SO_3; -41^0) wiederum ein kryohydratischer Punkt ist, in dem neben $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ das Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ auftritt. Die diesem entsprechende Gleichgewichtslinie GHJ mit dem Maximum H (Schmelzpunkt von $H_2SO_4 \cdot H_2O$) entspricht dem Konzentrationsintervall von 61 bis 76 Proz. SO_3. Vom kryohydratischen Punkt J der beiden Hydrate $H_2SO_4 \cdot H_2O$ und H_2SO_4 (76 Proz. SO_3; -38^0) steigt die Gleichgewichtslinie des Hydrates H_2SO_4 bis zu dessen Schmelzpunkt K ($10{,}3^0$) und sinkt dann bei steigender SO_3-Konzentration wieder bis L (85 Proz. SO_3; -12^0), dem kryohydratischen Punkt, in dem zuerst das Hydrat $H_2S_2O_7$ (Pyroschwefelsäure) auftritt, das nunmehr bei weiter steigender Konzentration an SO_3 die feste Phase bildet; die Gleichgewichtslinie erhebt sich wieder bis zum Schmelzpunkte dieses Hydrates M ($+36^0$) und sinkt dann bis zu dem kryohydratischen Punkte N (93 Proz. SO_3; $+0{,}5^0$) ab, in dem neben $H_2S_2O_7$ eine weitere feste Phase auftritt. Von N an findet, wie die Tabelle zeigt, wiederum ein Ansteigen der Erstarrungspunkte statt; die Natur der dieser (in der Figur nicht wiedergegebenen) Kurve entsprechenden festen Phase ist aber nicht mit Sicherheit bekannt, ebenso wie der Verlauf dieser Linie noch unsicher ist. Während man einerseits dem von N an ansteigenden Aste ein Hydrat $H_2S_4O_{13}$ zuschreibt, dem sich dann später festes SO_3 anschließen müßte, nimmt Knietsch an, daß bereits von N an festes SO_3 auftritt. Die Entscheidung über diese Fragen dürfte sehr schwierig sein, da in diesen an SO_3 sehr reichen Flüssigkeiten, die Umwandlungen dieses Stoffes, die bereits früher geschildert wurden, sich bemerkbar machen; wenigstens hat Knietsch[1251]) feststellen können, daß ganz frisch bereitetes hochprozentiges Oleum wesentlich niedriger liegende Erstarrungspunkte zeigt, als gealterte Proben.

Außer den vorher besprochenen stabilen Gleichgewichtslinien zwischen festen und flüssigen Phasen kennt man auch noch einige instabile, die in der Figur gestrichelt gezeichnet sind, sie finden sich als Verlängerungen der Linien CD und HG und schneiden sich in dem instabilen kryohydratischen Punkte F (59,75 Proz. SO_3; -70^0), in dem die Hydrate $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ und $H_2SO_4 \cdot H_2O$ nebeneinander auftreten.

Wie in allen ähnlichen Fällen lassen sich die hier besprochenen Gleichgewichtslinien sowohl als „Erstarrungs- oder Schmelzlinien“ wie als „Löslichkeitslinien“ auffassen.

Gleichgewichte zwischen festen Schwefelsäurehydraten und den flüssigen SO_3-H_2O-Gemischen.

Gew.-Proz.		Bodenkörper (Stabil)	Kurve	Temp. °C	Autor
H_2SO_4	SO_3				
16,25	13,25	Eis	AB	— 10°	1; 5
24,00	19,50	"	"	— 20	1; 2; 3
28,50	23,25	"	"	— 30	2
31,25	25,50	"	"	— 40	2
33,50	27,25	"	"	— 50	1; 2
35,25	28,75	"	"	— 60	1
36,75	30,00	"	"	— 70	2
38,00	**31,00**	Eis + $H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	B	— **75** (72)	2; 8
39,00	31,75	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$	BC	— 70	2
41,50	33,75	"	"	— 60	2
44,00	36,00	"	"	— 50	2
47,75	39,00	"	"	— 40	2
53,25	43,25	"	"	— 30	2
57,65	**47,06**	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ Smp.	C	— **25**	2
61,00	49,75	"	CD	— 30	2
65,25	53,25	"	"	— 40	2
68,00 (67,5)	**55,50**	$H_2SO_4 \cdot 4H_2O + H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	D	— **50** (46)	6; 8
68,50	56,00	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$	DE	— 45	6
71,0	58,00	"	"	— 40	6
73,14	**59,69**	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ Smp.	E	— **38,9**	6
74,25	60,50	"	EG	— 40	6
74,75 (75,0)	**61,00**	$H_2SO_4 \cdot 2H_2O + H_2SO_4 \cdot H_2O$	G	— **41**	2; 8
74,75	61,00	"	"	— 40	4
75,25	61,50	"	"	— 30	4
76,50	62,50	"	"	— 20	3
77,75	63,50	"	"	— 10	3
80,25	65,50	"	"	0	2
84,50	**68,98**	$H_2SO_4 \cdot H_2O$ Smp.	H	+ **8,53**	2
88,25	72,00	"	HJ	0	2
91,50	74,75	"	"	— 20	4
92,50	75,50	"	"	— 30	4
93,00	**76,00**	$H_2SO_4 \cdot H_2O + H_2SO_4$	J	— **38**	2
93,75	76,50	H_2SO_4	JK	— 30	4
95,25	77,75	"	"	— 20	4
96,25	78,50	"	"	— 10	4
97,75	79,75	"	"	0	4
99,25	81,00	"	"	+ 10	1; 6
100,00	**81,62**	H_2SO_4 Smp.	K	+ **10,35**	1; 6
—	82,00	"	KL	+ 10	4
—	83,25	"	"	0	4
—	84,50	"	"	— 10	4
—	**85,00**	$H_2S_2O_7$	L	— **12**	4
—	85,25	"	LM	— 10	4
—	86,00	"	"	0	4
—	86,75	"	"	+ 10	4
—	87,50	"	"	+ 20	4
—	88,50	"	"	+ 30	4
—	**89,89**	$H_2S_2O_7$ Smp.	M	+ **36**	4
—	90,50	"	MN	+ 30	4
—	91,50	"	"	+ 30	4
—	92,25	"	"	+ 10	4
—	**93,00**	"	N	+ **6,5**	4
—	94,70	"	"	26,0	8
—	100,00	SO_3	"	30,0	8

Gew.-Proz.		Bodenkörper (Instabil)	Kurve	Temp. °C	Autor
H_2SO_4	SO_3				
—	57,75	$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O$	DF	-60^0	3
—	**59,75**	$H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O + H_2SO_4 \cdot H_2O$	F	**— 70**	3
—	60,00	$H_2SO_4 \cdot H_2O$	FG	— 60	3
—	90,50	"	"	— 50	3

Autoren zu obiger Tabelle:

1. Pfaundler und Schnegg [1552])
2. Pickering [1553])
3. Thilo [1554]); Pictet [1559])
4. Knietsch [1251])
5. Rüdorff [1555])
6. Biron [1556])
7. Marignac [1557])
8. Giran [1558])

Löslichkeit (Absorption) von Gasen in Schwefelsäure-Wassergemischen.

Zahlreich sind die Messungen über die Löslichkeit bzw. Absorption von Gasen in Schwefelsäure-Wassergemischen. Sie betreffen hauptsächlich die Gase:

H_2, N_2, O_2, CO, CO_2, C_2H_2, CH_4, Luft, NO, SO_2, H_2S, HCl, Br_2 und PH_3.

Am häufigsten davon sind die Gase NO und SO_2 untersucht, deren Löslichkeit in technischer Hinsicht auch am wichtigsten ist.

Die Löslichkeitskoeffizienten werden von den verschiedenen Autoren in verschiedener Weise definiert, so daß eine genaue Vergleichung der Messungsergebnisse häufig nicht ohne weiteres möglich ist. Die Werte auf einen bestimmten Koeffizienten einheitlich umzurechnen, ist nicht immer statthaft, da hierbei die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes Vorbedingung ist. Im Folgenden sind deshalb stets die Originalwerte gegeben.

Es bedeutet:

β den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten, d. h. das von 1 Vol. des Lösungsmittels bei der Versuchstemperatur t absorbierte Gasvolumen (red. auf 0^0 und 760 mm), wenn der Teildruck des Gases 760 mm beträgt.

l die Ostwaldsche Löslichkeit, d. h. das Verhältnis der Konzentrationen in der Flüssigkeits- und Gasphase; diese Größe ist bei gegebener Temperatur und bei Gültigkeit des Henry-Daltonschen Gesetzes unabhängig vom Teildruck des Gases.

Bei Gültigkeit des Henryschen Gesetzes besteht die Beziehung

$$l = \beta(1 + \alpha t).$$

Eine eingehende Untersuchung der Löslichkeit der Gase H_2, O_2, CO_2 und NO rührt von Geffcken [1566]) her, der seine Versuche bei 15^0 und 25^0 anstellte und die Resultate als Ostwaldsche Löslichkeiten angab.

	t	Gramm-Äquivalente H_2SO_4/l· 0,5	1	2	3	4	5
		$l \cdot 10^2$	$l \cdot 10^2$	$l \cdot 10^2$	$l \cdot 10^2$	$l \cdot 10^2$	$l \cdot 10^2$
Wasserstoff	25⁰	1,85	1,77	1,63	1,50	1,41	—
Sauerstoff	15⁰	3,38	3,19	3,35	2,56	2,33	2,13
Sauerstoff	25⁰	2,88	2,75	2,51	2,29	2,09	1,94
Kohlendioxyd . . .	15⁰	101,8	97,8	91,7	87,0	82,8	—
Kohlendioxyd . . .	25⁰	79,4	77,0	73,0	69,8	66,7	—
Stickoxydul	15⁰	73,4	69,9	64,5	60,2	56,2	—
Stickoxydul	25⁰	56,6	54,3	50,9	48,2	46,3	—

Für einen Teil dieser Gase, nämlich für H_2, O_2 und CO_2 und außerdem für N_2, CO, CH_4 und Luft hat Christoff[1567]) die Absorptionskoeffizienten β in 95,6 proz. Schwefelsäure (s = 1,839) bei 20⁰ bestimmt und folgende Werte gefunden.

	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	Luft
$\beta \cdot 10^2$	1,02	$2{,}94_5$	$1{,}55_5$	$3{,}07_2$	$2{,}16_4$	92,30	$1{,}70_3$

Diese Versuche haben in Übereinstimmung mit den Resultaten von Setschenow[1569]) ergeben, daß die Löslichkeit der untersuchten Gase in Wasser und Schwefelsäure nahe gleich ist. Eine Ausnahme macht der Wasserstoff, der in Wasser doppelt so löslich wie in Schwefelsäure ist. In betreff der Absorption von CO_2 sei noch auf die Versuche von Mai[1570]) hingewiesen.

In einem größeren Konzentrationsintervall hat Bohr[1568]) die Absorptionskoeffizienten β von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd in der Nähe von 20⁰ bestimmt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

G.-Äq. H_2SO_4 im l	0	4,9	8,9	10,7	20,3	24,8	29,6	34,3	35,8
t ⁰C	20,9	20,9	20,9	21,2	21,1	21,5	20,8	20,9	21,1
Stickstoff $\beta \cdot 10^2$	1,56	0,91	0,72	0,66	0,49	0,48	0,51	1,00	1,29
Sauerstoff $\beta \cdot 10^2$	3,10	1,95	1,55	1,43	1,19	1,03	1,17	2,01	2,75
Kohlendioxyd β (20,2⁰)	0,873	—	—	—	—	—	—	—	0,926

Das Verhältnis der Koeffizienten N_2/O_2 wurde hierbei als unabhängig von der Konzentration der H_2SO_4 gefunden.

Die Löslichkeit von Stickoxyd und Luft in verschiedenen Schwefelsäure-Wassergemischen wurde von Tower[1571]) bei 18⁰ untersucht und folgendes gefunden:

Proz. H_2SO_4	98	90	80	70	60	50
$l \cdot 10^2$ (NO)	—	1,93	1,17	1,13	1,18	1,20
$l \cdot 10^2$ (Luft)	1,73	1,07	0,69	0,55	0,59	0,76

Lubarsch hat in einer 1886 in Halle erschienenen Dissertation[1572]) die Absorption von CO_2 und NO gemessen und festgestellt, daß während die Absorption von CO_2 mit wachsender Verdünnung fortwährend abnimmt, für NO ein Minimum bei ziemlich hoher Konzentration der H_2SO_4 vorhanden ist, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

100 Vol. H_2SO_4	absorbieren	77,0	Vol. CO_2
100 „ „ $+ 9 H_2O$	„	73,8	„ „
100 „ „ $+ 17 H_2O$	„	69,5	„ „

100 Vol. H_2SO_4	absorbieren	3,5	Vol. NO
100 „ „ $+ 2,5 H_2O$	„	1,7	„ „
100 „ „ $+ 6,5 H_2O$	„	2,0	„ „
100 „ „ $+ 9 H_2O$	„	2,7	„ „
100 „ „ $+ 17 H_2O$	„	4,5	„ „
100 „ H_2O	„	7,2	„ „

Weitere Messungen der Absorptionskoeffizienten von NO in Schwefelsäure rühren von Lunge[1573]), Raschig[1574]) und Manchot[1575]) her.

Für die Technik wichtig ist die Kenntnis der Absorption von SO_2 in Schwefelsäure, die außer von Dunn[1576]) und von Kolb[1577]) neuerdings von Miles und Fenton[1578]) untersucht wurde. Die von diesen Verfassern gefundenen Löslichkeitswerte sind in der folgenden Tabelle enthalten.

100 g Lösungsmittel enthalten g Gramm SO_2.

Proz. H_2SO_4	55,1	59,6	61,6	68,9	74,1	78,3	80,2	82,5	84,2	85,3	85,8	86,5
g	5,13	4,90	4,82	4,16	3,63	3,23	3,12	2,99	2,88	2,83	2,80	2,82

Proz. H_2SO_4	88,1	90,8	92,8	93,7	94,0	94,6	95,5	95,6	96,5	98,0	98,5
g	2,90	3,10	3,21	3,27	3,31	3,50	3,69	3,77	3,83	3,98	4,03

Die Löslichkeit (l) von Acetylen in Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration ist von Billitzer[1579]) bei 15^0 untersucht worden. Er fand:

G.-Äq. H_2SO_4/l	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	in H_2O
l	1,19	1,12	1,04	0,9	0,78	$1,21_5$

also eine Abnahme der Löslichkeit mit zunehmender Konzentration.

Das Löslichkeitsverhältnis von H_2S in Wasser (l_0) und $^1/_2 nH_2SO_4$ (l) bei 25^0 ist von Mac Lauchlan[1580]) bestimmt worden:

G.-Äq. H_2SO_4/l	1,0	2,0	3,66	5,60	7,1	10,55	17,0
l/l_0	0,905	0,805	0,78	0,69	0,645	0,613	0,523

Von anderen Stoffen, deren Absorptionskoeffizienten bzw. Löslichkeiten in Schwefelsäure gemessen wurden, seien noch erwähnt Brom [Mac Lauchlan[1580])], Ozon [Mailfert[1581])], [Rothmund[1582])], Chlorwasserstoff [Cappadoro[1583])], Radium- und Thoremanation [Boyle[1584])] und Aktinium-Emanation [v. Hevesy[1585])].

Reine Schwefelsäure als Lösungsmittel.

Die wasserfreie Schwefelsäure besitzt für zahlreiche Stoffe ein gutes Lösungsvermögen und diese Lösungen zeigen ein eigenartiges physikochemisches Verhalten. Nach ausführlichen Untersuchungen von Hantzsch[1529]) sind in wasserfreier Schwefelsäure nicht löslich: Halogene, Halogenwasser-

stoffe, Phosphorsäure (ortho und meta), J_2O_5, CrO_3, TeO_2, (As_2O_3 und $HgCl_2$ nur in der Hitze), ferner Paraffine, Benzol, Benzolhomologe und ihre Halogenderivate; von den in Schwefelsäure löslichen Stoffen werden weiterhin einige angeführt werden. — Um den Molekularzustand der in Schwefelsäure gelösten Stoffe festzustellen, hat Hantzsch die Gefrierpunkte und das el. Leitvermögen dieser Lösungen in zahlreichen Fällen ermittelt. Er fand die molare Gefrierpunktserniedrigung von H_2SO_4 (für 100 g Lösungsmittel) zu 70,02, woraus sich nach der bekannten van 't Hoffschen Formel die molare Schmelzwärme zu 2248 cal berechnet, während Knietsch 2239 gefunden hatte. Einen etwas niedrigeren Wert für diese Konstante, nämlich 68,9 fand Oddo[1530a]), und dieser paßt zu der von Pickering bestimmten Schmelzwärme (S. 456). Die molare Siedepunktserhöhung (für 100 g Lösungsmittel) hat Beckmann[1530b]) zu 53,3 ermittelt, während aus thermischen Daten 59,5 folgt.

Aus den Gefrierpunkten und dem weiter unten angeführten Leitvermögen der Lösungen ergibt sich, daß die in Schwefelsäure gelösten Stoffe z. T. normales Molekulargewicht besitzen, in überwiegendem Maße aber ein scheinbar kleineres Molekulargewicht zeigen, was auf Dissoziation deutet. Zur ersten Gruppe (mit normalem Molekulargewicht) gehören: Tellur, Oxalsäure, Pikrinsäure, Trichloressigsäure, Dimethylsulfat, Phthalsäureanhydrid und viele Polynitrobenzole. Von der zweiten Gruppe (abnormale Molekulargewichte) sind zu nennen: B_2O_3, die Sulfate der Alkalimetalle, des NH_4, Tl und Ba, organische Ammoniakderivate, Cyanursäure, Wasser, Alkohol, Äther, Fettsäureester, Aldehyde, Mono- und Dikarbonsäuren. Während bei den Sulfaten der durch das „zu kleine" Molekulargewicht angedeutete Zerfall in Ionen ohne weiteres verständlich erscheint, ist für die übrigen Stoffe die Bildung von Verbindungen mit H_2SO_4, also von „Oxoniumsalzen" anzunehmen, die dann der Dissoziation unterliegen, z. B. $H_2O + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O \cdot HSO_4$ (Hydroniumsulfalt) $\rightleftharpoons H_3O^{\cdot} + HSO'_4$. Auffällig ist, daß bei den meisten dieser Stoffe das Molekulargewicht in Schwefelsäure zu $^2/_3$ des normalen gefunden wurde, und zwar unabhängig von der Konzentration; es kommen aber auch Fälle vor, wo die Dissoziation viel weiter geht, z. B. HNO_3.

Etwa gleichzeitig mit Hantzsch begann Oddo (in Gemeinschaft mit Scandola und später mit Casalino[1529a, 1530a]) eine sehr ausgedehnte Untersuchungsreihe über den Molekularzustand der in H_2SO_4 gelösten Stoffe, den er gleichfalls durch Gefrierpunktsbestimmungen ermittelte. Diese Untersuchungen, die sich auf große Gruppen organischer Verbindungen (Alkohole, Ester, Äther, Säuren, Anhydride, Aldehyde, Ketone usw.) beziehen, stimmen qualitativ mit den Ergebnissen von Hantzsch überein, weichen aber quantitativ vielfach davon ab, indem z. T. eine viel stärkere Dissoziation von etwa 50 Proz. beobachtet wurde, die sich auch mit der Konzentration änderte. Ebenso besteht über verschiedene experimentelle Einzelheiten zwischen Hantzsch und Oddo keine Übereinstimmung. Ein näheres Eingehen auf Oddos Arbeiten verbietet sich, weil sie vornehmlich Fragen der organischen Chemie behandeln.

Für die Beurteilung des Molekularzustandes der in Schwefelsäure gelösten Stoffe ist auch von Wichtigkeit das elektrische Leitvermögen solcher Lösungen Entsprechende Messungen sind von Hantzsch[1529]) und Bergius[1530]) durchgeführt worden und in den oben angeführten allgemeinen Ergebnissen bereits berücksichtigt.

Von Interesse ist zunächst festzustellen, in welcher Weise geringe Mengen Wasser das Leitvermögen der Schwefelsäure beeinflussen. Diese Untersuchung

ist gewissermaßen eine Ergänzung der Messungen von Kohlrausch. Es ergab sich, daß Lösungen von Wasser, die zwischen 0,05 und 0,3 mol-n. lagen, ein ganz konstantes molekulares Leitvermögen besitzen, ein Verhalten, das auch viele andere Substanzen zeigen, wenn sie in Schwefelsäure gelöst sind. Die verwendete Schwefelsäure zeigte bei 25° C ein Leitvermögen $\varkappa = 1 \cdot 10^{-2}$, was auch für die später mitgeteilten Versuche von Bergius gilt. Hantzsch gibt für Wasser folgende Werte:

El. Leitverm. von Wasser in H_2SO_4 ($1000\,\eta$ = Mole/l, μ = mol. Leitverm.) (rec. Ohm · cm; 25°) (Hantzsch).

$1000\,\eta$	0,0553	0,1062	0,1549	0,2025	0,2549	0,3067
$\varkappa \cdot 10^3$	3,94	7,55	10,95	14,35	17,85	21,35
μ	71,1	71,0	71,8	71,0	71,2	69,6

Das gleiche Verhalten zeigt eine Reihe von sauren Sulfaten, die von Hantzsch[1529]) und von Bergius[1530]) näher studiert worden sind. Die Ergebnisse ihrer Messungen für Ammoniumhydrosulfat, Thalliumhydrosulfat, Kalium- und Natriumhydrosulfat sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

El. Leitvermögen von Sulfaten (rec. Ohm · cm; 25°).

NH_4HSO_4 (Hantzsch).			$TlHSO_4$ (Hantzsch).		
$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^3$	μ	$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^3$	μ
0,1006	7,95	69,1	0,1948	13,48	69,2
0,1621	11,50	71,0	0,2603	18,00	69,2
0,2082	15,40	69,2	—	—	—
0,3205	22,40	69,8	—	—	—

$KHSO_4$ (Bergius)			$NaHSO_4$ (Bergius)		
$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^3$	μ	$1000\,\eta$	$\varkappa \cdot 10^3$	μ
0,0046	0,34	73,7	0,005	0,46	96,8
0,0135	1,01	74,9	0,027	2,38	89,0
0.0347	2,58	74,1	0,050	4,62	92,7
0,0848	6,37	75,2	0,090	9,17	101,3

Eine Ausnahme macht das saure Rubidiumsulfat, das nach den Messungen von Bergius[1530]) ein deutlich ausgesprochenes Minimum bei einer Lösung, die 0,01 Äquivalente im Liter enthält, zeigt:

El. Leitverm. von $RbHSO_4$ (Bergius) (25°; rec. Ohm · cm).

$1000\,\eta$	0,0019	0,0111	0,0341	0,0724
$\varkappa \cdot 10^3$.	0,13	0,47	1,65	4,39
μ	67,7	42,1	48,4	60,7

Außer diesen Substanzen sind noch eine ganze Reihe anderer Stoffe, besonders Säuren und Basen auf ihr Leitvermögen geprüft worden. Es scheint aber, als ob die erzielten Resultate noch nicht als ganz feststehend anzusehen sind, da sich die Ergebnisse der beiden erwähnten Forscher für dieselben Verbindungen nicht nur hinsichtlich der Leitfähigkeiten, sondern auch der

Abhängigkeit dieser Größe von der Konzentration z. T. ziemlich erheblich widersprechen. Hierher gehören z. B. Dichloressigsäure und Salpetersäure. Es soll deshalb hierauf nicht weiter näher eingegangen werden, und wir wollen uns darauf beschränken, die Zahlen, welche Hantzsch[1529]) für das elementare Tellur, das ein ganz auffallend hohes Leitvermögen zeigt, erhalten hat, hier wiederzugeben.

Tellur (Hantzsch) (rec. Ohm. cm; 25⁰).

$1000\,\eta$ . .	0,0229	0,0337	0,0535
$\varkappa \cdot 10^3$ . .	2,74	3,79	4,49
μ	119	112	84

Chemisches Verhalten der Schwefelsäure.

Dissoziation. Da die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist, so findet in wässeriger Lösung eine stufenweise verlaufende Dissoziation derselben in 3 verschiedenen Ionen statt. Diese Ionen sind $H^\cdot$, HSO_4' und SO_4''. Die beiden Stufen entsprechen den Gleichungen:

$$\text{I. } H_2SO_4 \rightleftarrows H^\cdot + HSO_4';$$
$$\text{II. } HSO_4' \rightleftarrows H^\cdot + SO_4''.$$

Die erste Stufe, d. h. die Abspaltung des ersten $H^\cdot$-Ions entspricht einer sehr viel stärkeren Säure als die zweite Stufe, ja dieselbe ist so stark, daß das Massenwirkungsgesetz, das ja bekanntlich in seiner üblichen Fassung für starke Elektrolyte nicht gilt, hierauf nicht mit Sicherheit angewandt werden kann. Die Bestimmungen der Gleichgewichtskonstanten der ersten Stufe liefern deshalb nur Werte, welche die Größenordnung angeben.

Folgende Werte sind für diese Konstante ermittelt worden:

t	1. Diss.-Konst.	Verdünnung (l/Mol)
25⁰	0,4	2,5 — 747
18⁰	0,21	$v > 25$

Die erstere Zahl ist von Jellinek[1605]) nach verschiedenen Methoden bestimmt worden und stimmt mit dem Ergebnisse von Drucker[1606]), der seinen Wert mit Hilfe elektrometrischer, kryoskopischer und von Leitfähigkeitsmessungen bestimmte, ausreichend überein, wenn man berücksichtigt, daß eine eigentliche „Konstante" gar nicht existiert.

Für die zweite Stufe, welche eine sehr viel schwächere Säure darstellt, die dem Gleichgewichte

$$HSO_4' \rightleftarrows H^\cdot + SO_4''$$

entspricht, sind die folgenden Bestimmungen ausgeführt worden:

t	2. Diss.-Konst.	Verdünnung	Methode	Autor
18⁰	$1,9 \cdot 10^{-2}$	—	Leitfähigkeit	Noyes[1607])
25⁰	$1,3 \cdot$ „	—	„	Luther[1608])
25⁰	$3 \cdot$ „	10—40	verschiedene Methoden	Noyes und Stewart[1609])
25⁰	$1,7 \cdot$ „	2,5—747	„ „	Jellinek[1605])
18⁰	$2 \cdot$ „	$v > 25$	Elektrometrie	Drucker[1606])
—	$1,3 \cdot$ „	10	Neutralisation	Enklaar[1610])
—	$2,0 \cdot$ „	10	elektrometrisch	Enklaar[1610])
—	$3,1 \cdot$ „	—	kalorimetrisch	Kolthoff[1610a])

Die Zahlen von Enklaar sind aus dem Verlaufe der Neutralisationskurve und durch Messung der Spannung einer Wasserstoffelektrode gewonnen worden. Mit Ausnahme der Bestimmung von Noyes und Stewart sowie der von Kolthoff ist die Übereinstimmung, besonders mit Rücksicht darauf, daß die Resultate auf verschiedenen Wegen gewonnen sind, eine recht gute zu nennen.

Elektrolyse von Schwefelsäure. Wird verdünnte Schwefelsäure elektrolysiert, so entstehen ausschließlich oder ganz vorwiegend die normalen Produkte der Wasserelektrolyse, Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode; in untergeordneten Mengen treten dabei kathodisch Wasserstoffperoxyd, anodisch Ozon auf; nur unter besonderen Versuchsbedingungen gelingt es, die letztgenannten Stoffe auf diesem Wege in größeren Konzentrationen zu erhalten. (Vgl. diesen Band, S. 77.) Ihre Bildung ist jedoch keine der Schwefelsäure eigentümliche Erscheinung.

Dagegen erhält man bei der Elektrolyse wässeriger Schwefelsäure mittlerer Konzentration (am günstigsten zwischen 40 und 55 Proz. H_2SO_4) an der Anode ein charakteristisches Umwandlungsprodukt, die Überschwefelsäure und aus dieser in sekundärer Reaktion die Sulfopersäure. Da die Einzelheiten der Bildung dieser Elektrolysenprodukte auf S. 498 und 506 besprochen werden, so möge hier diese Andeutung genügen. Recht verwickelt gestalten sich die Vorgänge bei der Elektrolyse der konzentrierten Schwefelsäure; je nach Konzentration, Temperatur und Stromdichte sind die entstehenden Produkte verschieden.

Während Faraday an der Kathode nur Wasserstoff, an der Anode nur Sauerstoff beobachten konnte, fand Geuther[1601]) kathodisch auch noch Schwefel, wenn die Temperatur über 0^0 stieg, und Gladstone und Tribe[1602]) stellten das Auftreten von SO_2 unter gewissen Bedingungen fest. Etwas eingehendere Kenntnisse über die Vorgänge bei der Elektrolyse der konzentrierten Schwefelsäure verdanken wir einer Untersuchung von Hoffmann[1604a]), der besonders bei höherer Temperatur arbeitete. Er fand mit 98,3proz. Schwefelsäure ($d^{15}/_{4^0} = 1,841$) bei 50^0 — unabhängig von der Stromdichte — an der Kathode neben Wasserstoff auch Schwefel und Schwefelwasserstoff, während dort bei höheren Temperaturen S und SO_2, gegen 300^0 nur noch SO_2 beobachtet werden konnte. An der Anode tritt Sauerstoff auf, dem bei 200^0 auch SO_2 beigemischt ist, welches dadurch entsteht, daß der von der Kathode zur Anode diffundierende Schwefel durch anodischen Sauerstoff oxydiert wird. Bei 280^0 beobachtete Hoffmann an der Kathode nur SO_2, an der Anode nur Sauerstoff, und zwar in Mengen, die dem Faradayschen Gesetz entsprechen. Hiernach läßt sich die Elektrolyse der konzentrierten Schwefelsäure folgendermaßen auffassen: Primäre Produkte sind Wasserstoff an der Kathode und Sauerstoff an der Anode; der Wasserstoff bildet bei niedriger Temperatur sekundär S und H_2S als Reduktionsprodukte der H_2SO_4, die aber bei zunehmender Temperatur verschwinden, indem sie sich mit H_2SO_4 zu SO_2 umsetzen, so daß dies allein schließlich als Elektrolysenprodukt auftritt. Das an der Anode unter bestimmten Bedingungen entstehende SO_2 verdankt seinen Ursprung der Oxydation des von der Kathode herandiffundierten Schwefels durch anodischen Sauerstoff.

Chemische Reaktionen. Aus der Dissoziation der Schwefelsäure in wässeriger Lösung geht hervor, daß sie zu den sehr starken Säuren gehört; ihre

wässerigen Lösungen zeigen demnach auch die typischen „Säure"-Eigenschaften in ausgesprochener Weise; sie treiben die flüchtigen Säuren, z. B. CO_2, SO_2, HCN, HCl usw. aus deren Salzen aus, lösen unedle Metalle unter Wasserstoffentwicklung, lassen sich scharf titrieren, zeigen die katalytischen Eigenschaften der $H^{\cdot}$-Ionen usw. Durch starke Abkühlung wird das Reaktionsvermögen erheblich herabgesetzt, so daß z. B. Alkalimetalle sich in Schwefelsäure von 35 Proz. nicht unter —70° lösen, Lackmus erst oberhalb —105° gerötet wird (Pictet[1589]).

Konzentrierte Schwefelsäure reagiert bei —80° nicht mit NaOH, $CaCO_3$, NH_3 oder alkoholischem $BaCl_2$ (Pictet); aber auch bei gewöhnlicher Temperatur zeigt sie vielfach eine gewisse Reaktionsträgheit, die durch den Mangel an $H^{\cdot}$-Ionen bedingt wird.

Von den Sauerstoffverbindungen des Schwefels ist die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur die beständigste und daher setzt sie dann sowohl in reinem Zustande, wie besonders in wässeriger Lösung, chemischen Veränderungen erheblichen Widerstand entgegen, wie z. B. das Verhalten bei der Elektrolyse zeigt; bei höheren Temperaturen dagegen wirkt sie als ausgesprochenes Oxydationsmittel, das durch mancherlei Elemente und Verbindungen unschwer angegriffen wird. Diese Reaktionen sollen nunmehr im einzelnen behandelt werden.

Nach Berthelot[1590]) wird Wasserstoff in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in einigen Monaten zum größeren Teil, bei 250° in 6 Stunden vollständig absorbiert, wobei Wasser und Schwefeldioxyd gebildet werden. Auf verdünnte Schwefelsäure findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Nach Warner[1591]) beginnt die Oxydation des Wasserstoffs unter Schwefeldioxyd-Entwicklung bereits bei 160°. Fein verteiltes Platin wirkt katalytisch beschleunigend auf diese Reaktion (Cooke[1592])).

Eine eingehende Untersuchung der Einwirkung von Wasserstoff auf konzentrierte Schwefelsäure rührt von Milbauer[1593]) her, der feststellte, daß bei Zimmertemperatur ungenügend gereinigter Wasserstoff beträchtliche Mengen SO_2 liefert, während sorgfältig gereinigtes Gas kaum reagiert. Oberhalb 150° verläuft die Reaktion mit gut meßbarer Geschwindigkeit nach der ersten Ordnung. Die in einer Stunde bei t° aus 25 ccm H_2SO_4 entwickelten SO_2-Mengen waren folgende:

t° =	105	123	140	153	160	174	188
SO_2 =	0,05	0,8	5,3	10,2	12,8	19,6	46,0 mg/St.

Geringe Mengen Wasser — bis zu 91 Proz. H_2SO_4 — verringerten die Geschwindigkeiten nicht. Katalytisch beschleunigend wirken: Platinmetalle, Se, Au, Sulfate von Hg, Cu, Ce; verlangsamend wirken: V_2O_5, MoO_3, WN_3, Sulfate von Th, Zn, Mg.

Nach Ipatiew und Starynkewitsch[1593a]) reduziert Wasserstoff bei 340° C und unter einem Drucke von 210 Atm. Schwefelsäure in 10proz. wässeriger Lösung fast quantitativ zu Schwefelwasserstoff. Ebenso bilden sich beim Erhitzen von Metallsulfaten in wässeriger Lösung auf 300—350° und unter einem Drucke von 220—240 Atm. Sulfide, was die Reduktion des SO_4-Restes beweist.

Vila[1594]) zeigte, daß unter geeigneten Versuchsbedingungen die Reduktion der Schwefelsäure in gasförmigem Zustande durch Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff zwischen 700 und 900° quantitativ verläuft.

Die **Einwirkung von Metallen auf Schwefelsäure** kann in verschiedenen Richtungen verlaufen; in verdünnter und mäßig konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die unedlen Metalle unter Wasserstoffentwicklung zu Sulfaten bei gewöhnlicher wie bei erhöhter Temperatur. Die Geschwindigkeit der Auflösung ist um so größer, je unedler das Metall, doch spielen hierbei vielerlei Nebenumstände (Verunreinigungen, Deckschichtenbildung usw.) oft eine wesentliche Rolle. Die edleren Metalle (Cu, Ag, Hg) sowie die eigentlichen Edelmetalle werden von wässeriger Schwefelsäure nicht angegriffen.

Über das Verhalten von Metallen gegen konzentrierte Schwefelsäure liegen zahlreiche Beobachtungen vor ([1412]), [1413]), [1452]), [1594a]), [1594b]), [1594c])), die sich etwa folgendermaßen zusammenfassen lassen. Bei gewöhnlicher und mäßig erhöhter Temperatur (bis etwa 150°) entwickeln die stark unedlen Metalle auch mit konzentrierter H_2SO_4 Wasserstoff, während edlere Metalle nicht angegriffen werden. Wird bei den ersten aber die Temperatur über etwa 150° erhöht, so tritt neben Wasserstoff in steigenden Mengen SO_2 auf; viele der edleren Metalle (Cu, Ag, Hg, Bi, Pb) werden von derselben Temperatur an, unter alleiniger Entwicklung von SO_2, in Sulfate übergeführt. Für diese Reaktion sind zwei Deutungen üblich, die durch die folgenden Gleichungen zum Ausdruck kommen:

$$1a)\ Me + H_2SO_4 = H_2 + MeSO_4$$
$$1b)\ H_2 + H_2SO_4 = SO_2 + 2H_2O$$

(Reduktionshypothese z. B von Gladstone und Tribe[1602]) vertreten.)

$$2a)\ Me + H_2SO_4 = MeO + SO_2 + H_2O$$
$$2b)\ MeO + H_2SO_4 = MeSO_4 + H_2O$$

(Oxydationshypothese z. B. von van Deventer[1595]) vertreten.)

Eine experimentelle Entscheidung zwischen diesen Anschauungen hat sich noch nicht treffen lassen, doch spricht der Übergang von der H_2- zur SO_2-Entwicklung bei den unedlen Metallen mit steigender Temperatur, die Bildung von H_2S und Sulfiden als Nebenprodukten und schließlich die kathodischen Erscheinungen bei der Elektrolyse der Schwefelsäure wohl für die erste. Im Gegensatz zu diesen allgemein benutzten Formulierungen hat Rogers[1600]) beim Kupfer die nachstehende Reaktionsfolge angenommen:

$$1.\ 5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O;$$
$$2.\ Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + 2H_2O + SO_2;$$
$$3.\ CuS + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2 + S;$$
$$4.\ S + 2H_2SO_4 = 2H_2O + 3SO_2;$$

sie zeichnet sich nicht durch Übersichtlichkeit aus.

Die Angreifbarkeit von Blei und verschiedenen Bleilegierungen, von verschiedenen Eisensorten und von Platin durch konzentrierte, wenig verdünnte und besonders auch nitrose Schwefelsäure ist von technischer Wichtigkeit, weil diese Metalle bei der Fabrikation von H_2SO_4 und SO_3 vielfach Verwendung finden. Von Lunge und Schmid[1594b]) ist aus diesem Gesichtspunkte das Verhalten von Blei und Bleilegierungen gegen die verschiedenen Schwefelsäuren untersucht worden, während Lunge[1594c]) sowie Knietsch[1251]) sich eingehend

mit der Angreifbarkeit der Eisensorten durch Schwefelsäure und Oleum beschäftigt haben.

Während Kohlenstoff in seinen verschiedenen Erscheinungsformen unterhalb 100° C von Schwefelsäure wenig oder gar nicht angegriffen wird, bilden sich aus amorpher Kohle zwischen 100 und 150° Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, in der Glühhitze außer letzterem noch Kohlenoxyd, Wasserstoff und Schwefel.

Die Reduktion von Schwefelsäure durch Kohlenoxyd wurde von Milbauer[1595a]) untersucht; die Einwirkung beginnt bei 200° und führt zu CO_2, SO_2 und H_2O; durch viele Metalle wird sie katalysiert.

Ein sehr verschiedenes Verhalten zeigen die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs gegenüber der Schwefelsäure.

Obwohl Stickoxydul sehr leicht Sauerstoff abgibt, reagiert es doch nicht mit Schwefelsäure. Untersalpetersäure, $H_2N_2O_2$ und ihr Silbersalz werden durch konzentrierte Schwefelsäure unter Entwicklung von Stickoxydul, das sehr wenig löslich darin ist, zerlegt (v. d. Plaats[1596])).

Stickoxyd, NO, reagiert in Abwesenheit von Sauerstof überhaupt nicht mit Schwefelsäure und löst sich auch nur in sehr geringer Menge darin. Die Angaben darüber stimmen nicht überein[1596a]).

Beim Hindurchleiten von Stickoxyd zusammen mit Sauerstoff durch konzentrierte Säure findet starke Absorption der Gase statt, die nach Lunge bedingt ist durch quantitative Bildung von Nitrosylschwefelsäure. Findet die Reaktion im Gasraum (auch in Berührung mit Schwefelsäure) statt, so entsteht zunächst Stickstoffdioxyd, das sich dann in der Flüssigkeit mit der Schwefelsäure zu Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure umsetzt[1641]).

Ein Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd, das sich wie Stickstofftrioxyd verhält, bildet mit konzentrierter Schwefelsänre ausschließlich Nitrosylschwefelsäure und wird daher stark absorbiert. In verdünnten Säuren treten daneben noch Salpetersäure und Stickoxyd auf[1637a])[1641]).

Die Einwirkung von Stickstoffdioxyd auf Schwefelsäure ist verschieden je nach der Konzentration der letzteren. Bei einem Gehalt von über 95 Proz. H_2SO_4 findet die umkehrbare Reaktion $N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows ON \cdot O \cdot SO_3H + HNO_3$ vorwiegend von links nach rechts statt; in einer Säure von etwa 73 Proz. aber ist das Gleichgewicht bereits stark nach links verschoben, so daß dann N_2O_4 meist als solches gelöst ist; in noch schwächeren Lösungen tritt Zerfall in HNO_3, HNO_2 und NO ein. (Lunge, Weintraub[1597]), daselbst ältere Literatur.)

Salpetersäure zeigt keine Einwirkung auf Schwefelsäure, wird aber beim Vermischen mit hochprozentiger Säure unter Entwickelung kleiner Mengen Stickstoffpentoxyd ihres Wassers beraubt.

Die Halogene Cl, Br, J zeigen keine Einwirkung auf Schwefelsäure; F soll geringe Zersetzung bewirken. Von den Halogenwasserstoffen reduziert Jodwasserstoff die Säure zu Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Weißer Phosphor wirkt beim Erwärmen auf konzentrierte Schwefelsäure Sauerstoff entziehend und reduziert die Säure je nach den Versuchsbedingungen zu Schwefeldioxyd oder Schwefel; im Dampf siedender Schwefelsäure entzündet er sich sogar. Auch roter Phosphor reduziert in der Hitze zu SO_2. Phosphorwasserstoff zersetzt konzentrierte Schwefelsäure bereits in der Kälte langsam unter Bildung von SO_2 und S (Rose[1598])).

Die Phosphorchloride PCl_5, PCl_3, $POCl_3$ wirken stark auf Schwefelsäure ein, wobei sich in der Hauptsache $SO_2 \cdot OH.Cl$ und $S_2O_5Cl_2$ bilden; vgl. diese Verbindungen.

Schwefel reagiert mit konzentrierter Schwefelsäure beim Destillieren unter Bildung von Schwefeldioxyd, ohne daß er sich wesentlich löst (vgl. auch SO_2, S 342). Selen und Tellur dagegen lösen sich mit grüner bzw. roter Farbe zum Teil unter Oxydation und Schwefeldioxydentwicklung (Hilger[1599]).

Bichowsky[1599a]) hat die Gleichgewichte der Reaktion zwischen Schwefel und verdünnter Schwefelsäure untersucht. Bei niedrigen Konzentrationen finden die beiden folgenden umkehrbaren Reaktionen statt:

$$1.\ S_{\lambda\mu} + 2(H_2SO_4) \rightleftarrows 2(H_2O) + 3\{SO_2\}$$
$$2.\ 4S_{\lambda\mu} + 4(H_2O) \rightleftarrows 3\{H_2S\} + (H_2SO_4\ aq).$$

Bei höheren Konzentrationen (Molenbruch $>$0,05) und bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur des Wassers überwiegt die Reaktion 1) stark, für die im Bereiche von Molenbrüchen zwischen 0,041 bis 0,363 und im Temperaturgebiet zwischen 527° und 613° abs. die Gleichgewichtsdrucke und die Dampfdrucke von H_2SO_4 verschiedener Konzentration gemessen wurden. Wegen der Abweichungen, die Schwefeldioxyd und Wasserdampf von den idealen Gasgesetzen zeigen, bedürfen die experimentell gewonnenen Werte noch einer Umrechnung auf den idealen Zustand, um die Gleichgewichtskonstante der Reaktion berechnen zu können. Die unter Berücksichtigung dieses Umstandes ermittelten K-Werte sind mit den experimentell gefundenen Daten in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Gleichgewichtsdrucke und Gleichgewichtskonstante der Reaktion:
$$S_{\lambda\mu} + 2(H_2SO_4\ aq) = 3\{SO_2\} + 2(H_2O).$$

Nr.	T abs.	Molenbruch an H_2SO_4	P (atm) Gesamtdruck	p_{H_2O} (atm)	Molenbruch an SO_2	$\log K_p$
1	613	0,041	185	138	(0,13)	(13,6)
2	585	„	114	96	(0,10)	(12,2)
3	561	0,101	90	59	0,25	10,11
4	598	„	197	98	0,27	12,21
5	588	„	166	85	0,29	11,68
6	537	0,160	84	28	0,57	8,87
7	572,5	„	185	49	0,49	10,89
8	562	„	150	42	0,52	10,32
9	527	0,363	190	—	—	—

Hieraus und aus anderweitig gewonnenen Werten ergibt sich die freie Energie der Reaktion

$$S_\lambda + 2(H_2SO_4) = 2\{H_2O\} + 3\{SO_2\}$$

bei 25° und Normalbedingungen zu + 31 500 cal.

Über das Verhalten der konzentrierten Schwefelsäure gegen $KMnO_4$ vgl. Bd. IV, 2, S. 847; die Einwirkung auf H_2O_2 ist bei Sulfopersäure (S. 507), das Verhalten gegen Persulfate bei diesen (S. 507) besprochen.

Gegen organische Stoffe verhält sich konzentrierte Schwefelsäure recht verschiedenartig; während ziemlich viele sich darin ganz unverändert lösen (s. H_2SO_4 als Lösungsmittel, S. 478) und wiederum andere in übersichtlicher Reaktion sulfuriert oder dehydriert werden, erleiden viele andere, von denen

besonders die Kohlehydrate erwähnenswert sind, eine vollständige Zerstörung unter Verkohlung, wobei die Schwefelsäure zu SO_2 reduziert wird. Diese Reaktion wird durch die stark wasserentziehende Wirkung der Schwefelsäure eingeleitet; sie findet technische Verwendung z. B. bei der Zerstörung von Zellulose in gemischten Geweben zum Zweck der Wiedergewinnung der Wolle.

Schwefelsaure Salze, Sulfate.

Als zweibasische Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von Salzen, die normalen Sulfate R_2SO_4 und die sauren Sulfate, Bisulfate, $RHSO_4$; durch Wasseraustritt aus den letzten entstehen die Pyrosulfate, $R_2S_2O_7$; außerdem kennt man vielerlei basische und saure Sulfate von verwickelter Zusammensetzung.

Für die Darstellung der Sulfate in Laboratorium und Technik gibt es zahllose Wege, von denen nur einige wichtige erwähnt werden mögen: Einwirkung von Metallen auf verdünnte oder konzentrierte Schwefelsäure, Neutralisation von Hydroxyden, Oxyden oder Carbonaten mit Schwefelsäure; Zersetzung von Salzen (flüchtiger Säuren) mit Schwefelsäure; Doppelzersetzung von Neutralsalzen, wobei gewöhnlich das zu gewinnende Sulfat weniger löslich ist als die Ausgangsstoffe, gelegentlich aber auch löslicher sein kann, wie etwa bei der jetzt in großem Maßstabe durchgeführten Reaktion

$$CaSO_4 + (NH_4)_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 .$$

Man erhält ferner Sulfate bei Oxydation von Schwefel in Gegenwart von Alkalien, sowie von Sulfiden oder Sulfiten und endlich bei der Zersetzung oder Oxydation der übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Für die technische Erzeugung der Sulfate kommen demnach nicht nur freie Schwefelsäure sondern auch die gebundene des Gipses und der natürlichen Kali- und Magnesiumsalze in Frage. In früherer Zeit ist auch die Oxydation von Sulfiden (Pyrit) an der Luft nicht unwichtig gewesen.

Neutrale Sulfate. Die neutralen Sulfate sind durchweg gut kristallisierende Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur z. T. wasserfrei, z. T. wasserhaltig auftreten. Während man früher viele Schwermetallsulfate als „Vitriole" bezeichnete, hat man neuerdings diesen Namen eingeschränkt auf die Sulfate zweiwertiger Metalle mit 7 (5) H_2O.

Sowohl die wasserfreien wie die wasserhaltigen Sulfate sind untereinander wie auch mit den Selenaten, Chromaten, Molybdaten, Manganaten durch zahlreiche Isomorphie- und Isopolymorphiebeziehungen verbunden; in den folgenden Beispielen isomorpher Reihen ist das Kristallsystem der betreffenden Salze beigefügt.

Rhomb.: $K_2SO_4 — Rb_2SO_4 — Cs_2SO_4 — (NH_4)_2SO_4 — Tl_2SO_4$
Rhomb.: $Ag_2SO_4 — Na_2SO_4$ . . . Rhomb.: $PbSO_4 — SrSO_4 — BaSO_4$.
Rhomb.: $MgSO_4 \cdot 7H_2O — NiSO_4 \cdot 7H_2O — ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ } Vitriole
Monokl.: $FeSO_4 \cdot 7H_2O — CoSO_4 \cdot 7H_2O — MnSO_4 \cdot 7H_2O$ }
Monokl.: $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O — U(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$.

Rhomb.: K_2SO_4 — K_2SeO_4 — K_2CrO_4 — K_2MnO_4.
Tetrag.: $Ag_2SO_4 \cdot 4NH_3$ — — $Ag_2SeO_4 \cdot 4NH_3$ — — $Ag_2CrO_4 \cdot 4NH_3$.
Monokl.: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — — $CaSeO_4 \cdot 2H_2O$ — — $CaCrO_4 \cdot 2H_2O$.
Trikl.: $MgSO_4 \cdot 5H_2O$ — — $MgCrO_4 \cdot 5H_2O$ — — $MgMoO_4 \cdot 5H_2O$.
Rhomb.: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — — $MgSeO_4 \cdot 7H_2O$ — — $MgCrO_4 \cdot 7H_2O$.
Monokl.: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — — $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ — — $Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$.

Von besonderem Interesse sind die Isodimorphiebeziehungen der Vitriole; ein Teil von ihnen (siehe oben) kristallisiert rhombisch, ein anderer Teil monoklin; daß die Vitriole desselben Systemes miteinander Mischkristallreihen bilden, ist nicht weiter auffallend; aber es bilden nun auch z. B. der rhombische Mg-Vitriol mit dem monoklinen Eisenvitriol zwei Reihen von Mischkristallen, von denen die eine rhombisch die andere monoklin ist, und es ließ sich nachweisen, daß in den rhombischen Mischkristallen auch rhombisches (instabiles) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, in den monoklinen Mischkristallen neben dem monoklinen $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ auch monoklines (instabiles) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ enthalten ist. Selbst das trikline $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ bildet mit monoklinen oder rhombischen Vitriolen Mischkristallreihen, in denen es als instabiles monoklines oder rhombisches $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ enthalten ist, und andererseits vermag es selbst trikline Mischkristalle zu geben, in denen die andere Vitriolkomponente als triklines $R_2SO_4 \cdot 5H_2O$ enthalten ist (vgl. Bd. II, 1, S. 623).

Vergleichende Untersuchungen über die Volumina und die optischen Eigenschaften der Sulfate liegen in großer Zahl vor.

Die Löslichkeit der Sulfate geht durch alle Grade. Von einigen wenig löslichen Sulfaten sind hier die Zahlenwerte angeführt:

Salz	g Salz in 100 g Lösung	t °C	Autor
Ag_2SO_4	0,802	25°	Drucker[1623])
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,2085	25°	Hulett u. Allen[1624])
Hg_2SO_4	6×10^{-2}	25°	Drucker[1623])
$SrSO_4$	$11,4 \cdot 10^{-3}$	18°	F. Kohlrausch[1625])
$PbSO_4$	$4,3 \cdot 10^{-3}$	25°	Böttger[1626])
$BaSO_4$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	26°	Kohlrausch, u. K. u. Rose[1627])

Auf der Schwerlöslichkeit des Bariumsulfats beruht die gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure (und des Bariums).

Die in Wasser wenig löslichen Sulfate lösen sich stärker in konzentrierter Schwefelsäure, wie z. B. für Bleisulfat von Kolb[1369]) nachgewiesen wurde, der folgende Werte für die Abhängigkeit der Löslichkeit dieses Salzes von der Dichte der als Lösungsmittel dienenden Schwefelsäure fand:

Vol. Gew. der H_2SO_4	1,841	1,793	1,540
Proz. $PbSO_4$ (g in 100 g Lsg.)	0,039	0,011	0,003

Die in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Salze werden beim Verdünnen entsprechend der Verminderung der Löslichkeit wieder ausgefällt.

Dissoziationsdrucke von Metallsulfaten. (nach Marchal.)

t	$CoSO_4$			$CdSO_4$			$MnSO_4$		
°C	P	p_{SO_3}	p_{SO_2}	P	p_{SO_3}	p_{SO_2}	P	p_{SO_3}	p_{SO_2}
720	1,15	0,1	0,7	—	—	—	—	—	—
750	1,7	0,13	1,04	—	—	—	—	—	—
775	2,7	0,2	1,66	—	—	—	—	—	—
780	—	—	—	1,52	0,08	0,96	—	—	—
800	3,8	0,25	2,36	—	—	—	—	—	—
810	5,1	0,36	3,16	—	—	—	—	—	—
820	6	0,41	3,72	2,7	0,13	1,71	1,83	0,07	1,33
830	7,55	0,53	4,68	—	—	—	—	—	—
845	9,8	0,69	6,07	—	—	—	—	—	—
850	—	—	—	3,6	0,15	2,30	3,93	0,17	2,84
860	12,6	0,88	7,81	—	—	—	—	—	—
870	15,1	1,05	9,37	—	—	—	—	—	—
880	18,7	1,33	11,58	5,5	0,22	3,52	—	—	—
890	—	—	—	6,5	0,26	4,16	8,80	0,40	6,35
900	29,1	2,18	17,95	7,7	0,31	4,92	10,60	0,49	7,65
910	33,8	2,52	20,85	9	0,36	5,76	—	—	—
920	40,6	3,05	25,03	10,23	0,41	6,55	16,20	0,78	11,66
930	47,3	3,55	29,16	11,7	0,46	7,49	17,30	0,80	12,47
940	57	4,34	35,10	13,2	0,51	8,46	21,60	1,03	15,56
950	67,4	5,17	41,49	—	—	—	24,50	1,15	17,65
960	78	6,1	47,93	17,2	0,67	11,02	31	1,55	22,28
970	93,5	7,28	57,48	—	—	—	34	1,63	24,48
980	107,5	8,35	66,43	23,3	0,90	14,93	38,70	1,84	27,87
990	120,4	9,24	74,10	27,4	1,07	17,55	45,40	2,17	32,69
1000	144	11,25	88,50	31,1	1,20	19,93	52,70	2,53	37,94
1010	166	13	102	—	—	—	—	—	—
1020	183	14,1	112,6	42,7	1,69	27,34	67,40	3,21	48,54
1030	217,7	17,08	133,74	49,6	1,98	31,75	77,80	3,72	56,02
1040	—	—	—	56,4	2,24	36,10	86,84	4,11	62,56
1050	—	—	—	66	2,66	42,23	101,00	4,83	72,72
1060	—	—	—	77	3,15	49,23	115,10	5,48	82,90
1070	—	—	—	—	—	—	132,70	6,39	95,53
1080	—	—	—	106	4,48	67,68	146,70	7,02	105,63
1090	—	—	—	124,5	5,37	79,42	174.50	8,53	125,54
1100	—	—	—	170	8	108	200,00	9,89	143,82
1110	—	—	—	187	8,73	118,85	225,00	11,12	161,79
1120	—	—	—	234,5	11,5	148,6	—	—	—

t	$NiSO_4$		
°C	P	p_{SO_3}	p_{SO_2}
700	1,26	0,14	0,74
720	1,97	0,21	1,18
740	2,65	0,26	1,59
760	5,6	0,63	3,31
780	7,8	0,85	4,63
800	11,4	1,24	6,77
820	19,5	2,25	11,5
840	30	3,55	17,63
860	46	5,61	26,92
880	66	8,1	38,6
900	103	13,24	59,84
920	139,6	17,82	81,18
945	220	28,9	127,4

t	Ag_2SO_4		
820	1,46	0,05	0,69
850	2,50	0,08	1,19
880	3,80	0,12	1,81
900	5,10	0,15	2,43
920	6,80	0,20	3,24
940	9,40	0,28	4,48
960	12,00	0,36	5,74
990	17,50	0,50	8,37
1020	25,20	0,70	12,06
1050	37,70	1,07	18,04
1070	49,00	1,39	23,45
1090	61,20	1,72	29,30
1100	70,84	2,02	33,89
1110	80,00	2,29	38,28
1120	91,37	2,64	43,70
1130	104	3,03	49,72
1150	124,9	3,57	59,76
1160	135	3,79	64,65
1180	159	4,39	76,20
1190	174,5	4,77	83,66
1220	224,1	5,96	107,57

t	$Ga_2(SO_4)_3$		
°C	P	p_{SO_3}	p_{SO_2}
560	1,2	0,49	0,47
570	1,7	0,68	0,68
590	3,7	1,49	1,47
600	5,75	2,51	2,16
610	8,2	3,63	3,05
620	12,6	5,75	4,56
630	15,9	7,18	5,81
650	28,9	13,20	10,46
670	52	23,62	18,92
680	62,5	28,9	22,4
690	79,6	36,3	28,9
700	88,5	39,1	32,93

Die Beständigkeit der Sulfate bei hohen Temperaturen ist abhängig von der „Stärke" ihrer Basis und im allgemeinen recht beträchtlich. Die Alkalisulfate schmelzen ohne Zersetzung (zwischen etwa 850° und 1100°); die Sulfate alkalischer Erden und des Bleis zerfallen nicht bei Rotglut, und viele andere lassen sich ohne merkliche Zersetzung so hoch erhitzen, daß sie als geeignete Wägungsform in der Analyse benutzt werden können. Eine zutreffende Vorstellung von der Beständigkeit der Sulfate erhält man aus ihrer Dissoziationsspannung. Die Werte dieser Größe hat Marchal[1629]) für verschiedene Sulfate in einem großen Temperaturintervall bestimmt, und zwar hat er sowohl den Gesamtdruck P, wie auch die Teildrucke p_{SO_3} und p_{SO_2} gemessen; da das entweichende SO_3 bei den untersuchten Temperaturen bereits merklich dissoziiert, so ist in der Gasphase infolge des Gleichgewichtes $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$ auch stets Sauerstoff vorhanden, und es gilt $p_{O_2} = {}^1/_2\, p_{SO_2}$.

Die Tabelle S. 488 enthält die Versuchsergebnisse von Marchal; die Drucke sind in cm Hg angegeben.

Aus diesen Drucken hat derselbe Forscher die Dissoziationswärmen für drei der von ihm untersuchten Sulfate berechnet und folgende Werte gefunden:

Sulfat	Temperaturbereich °C	Dissoziationswärme	
$NiSO_4$	800°—840°	62,3	62,8 kcal.
	870°—900°	63,3	
$CoSO_4$	820°—870°	46,6	50,6 kcal.
	830°—900°	49,5	
	800°—845°	53,7	
	880°—930°	54,0	
	910°—950°	49,5	
$Ga_2(SO_4)_3$	600°—630°	54,8	52,6 kcal.
	630°—650°	50,4	

Außer diesen Daten sind noch die folgenden von dem gleichen Autor für eine Reihe von Sulfaten gegebenen Schmelzpunkte sowie die Temperaturen, bei denen die Gesamttension eine Atmosphäre erreicht, von Interesse:

Sulfat	Temp. bei der der Ges.-Druck = 76 cm °C	Schmelzp. des anhydr. Salzes °C
$MgSO_4$	1150	1155
$BeSO_4$	788	—
$K_2SO_4 \cdot MgSO_4$	—	750
$K_2SO_4 \cdot BeSO_4$	930	900
$NiSO_4$	883	—
$CoSO_4$	958	—
$CdSO_4$	1060	1000
$Ga_2(SO_4)_3$	690	—
$MnSO_4$	1028	700
Ag_2SO_4	1108	660

Die Zersetzungsdrucke von Ferrisulfat, die für die Theorie und Praxis des Kontaktverfahrens von Bedeutung sind, wurden von Wöhler und Plüddemann[1630]), Bodenstein und Suzuki[1631]), Grünzweig[1632]) und Reinders und Goudriaan[1633]) in dem Temperaturintervall von 440° bis 721° gemessen. Die Übereinstimmung ist nicht gut. Besonders schlecht stimmen die Werte von Wöhler und Plüddemann mit denen der anderen Beobachter.

Die Ergebnisse sind in der Reihenfolge der Temperaturen in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Zersetzungsdruck p von $Fe_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3SO_3 \rightleftharpoons Fe_2O_3 + 3SO_2 + 1{,}5\,O_2$
$p = p_{SO_3} + p_{SO_2} + p_{O_2}$.

t °C	Druck p mm	Beobachter	t °C	Druck p mm	Beobachter	t °C	Druck p mm	Beobachter
440	0	G.	650	107	G.	689	316	G.
520	2	G.	650	124*	B. u. S.	689	319*	R. u. G.
550	6	G.	650	116	R. u. G.	689	316	G.
553	23	W. u. P.	650	149	W. u. P.	690	401	W. u. P.
570	10	G.	660	182	W. u. P.	699	560	W. u. P.
570	33	W. u. P.	669	180	G.	700	445	G.
592	45	W. u. P.	670	181	R. u. G.	707	560	W. u. P.
600	26	G.	670	193*	B. u. S.	710	578	G.
614	70	W. u. P.	675	221,3	B. u. S.	720	736	G.
630	60	G.	680	251,8	B. u. S.	721	750	G.
634	113	W. u. P.	680	286	W. u. P.			
636	98,2	B. u. S.	681	250	G.			

Auch von anderen Sulfaten wurden die Zersetzungsdrucke bestimmt, so durch Wöhler und Plüddemann[1630]), die in der folgenden Tabelle aufgeführten. In dem Kopf der Tabelle ist die Reaktion aufgeführt, deren Gesamtdrucke im Zustand des Gleichgewichts bei den in der jeweils ersten Spalte angegebenen Temperaturen gemessen wurden.

$Al_2(SO_4)_3 \rightleftharpoons Al_2O_3 + 3SO_3(SO_2+O_2)$ nach W. u. P.		$2\,CuSO_4 \rightleftharpoons 2\,CuO \cdot SO_3 + SO_3(SO_2+O_2)$ nach W. u. P.		$2\,CuO \cdot SO_3 \rightleftharpoons 2\,CuO + SO_3(SO_2+O_2)$ nach W. u. P.		$ZnSO_4 \rightleftharpoons ZnO + SO_3(SO_2+O_2)$ nach W. u. P.	
Temp. °C	Druck mm	Temp. °C	Druck mm	Temp. °C	Druck mm	Temp. °C	Druck mm
572	28	546	43	600	62	675	5
621	51	588	55	653	98	690	6
681	120	615	70	686	123	720	24
702	180	642	98	705	139	750	61
720	261	665	130	728	173	775	112
731	356	700	233	745	209	800	189
742	480	714	324	775	298		
748	692	725	460	805	542		
		731	647				

Die $CuSO_4$ und $2\,CuO \cdot SO_3$ betreffenden Messungen wurden von Reinders und Goudriaan[1633]) mit wesentlich anderen in der folgenden Tabelle mitgeteilten Ergebnissen wiederholt.

*) Interpoliert nach Reinders und Goudriaan.

$2CuSO_4 \rightleftharpoons CuO \cdot CuSO_4 + SO_3 [+ SO_2 + {}^1/_2 O_2]$ nach R. u. G.		$CuO \cdot CuSO_4 \rightleftharpoons 2CuO + SO_3 [+ SO_2 + {}^1/_2 O_2]$ nach R. u. G.	
t °C	Druck mm	t °C	Druck mm
680	34	740	61
682	37	760	84
710	76	780	144
711	80	800	224
730	131	810	284
732	142	820	345
740	169		
750	235		
760	287		
770	371		
780	442		

Saure Sulfate, $RHSO_4$, erhält man durch Behandlung der normalen Sulfate mit konzentrierter Schwefelsäure oder aus ihren mehr oder weniger stark schwefelsauren wässerigen Lösungen; in der Hitze verlieren sie zuerst Wasser unter Bildung von Pyrosulfaten $R_2S_2O_7$, und weiterhin SO_3, wobei die normalen Salze zurückgebildet werden. Außer der normalen Zusammensetzung der Bisulfate haben sich vielfach auch Stoffe mit recht verwickelten Formeln gefunden, z. B.

$$KH_3(SO_4)_2 \cdot H_2O, \quad KHS_2O_7, \quad K_5H_3(SO_4)_4 \cdot H_2O \text{ usw.}$$

Eingehende Untersuchungen über die Gleichgewichte zwischen sauren Sulfaten von K, Na, NH_4, Tl und ihren Lösungen sind von D'Ans[1634]) ausgeführt worden. Das System $Fe_2O_3 — SO_3 — H_2O$ wurde von Posnjak und Merwin[1635]) bearbeitet.

Doppelsulfate. Die Schwefelsäure zeigt ausgesprochene Neigung, mit zwei verschiedenen Metallen zu Doppelsulfaten sich zu vereinigen, die in Lösung zwar mehr oder weniger vollständig gespalten sind, im festen Zustand sich aber als sehr beständig erweisen. Viele Mineralien der Kalisalzlagerstätten gehören zu diesen Doppelsulfaten. Sehr charakteristische Doppelsalzreihen leiten sich von den Vitriolen ab nämlich

$$R^{II}R^{I}_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O,$$

wo

$$R^{II} = Mg, Zn, Fe, Ni, Co, Mn$$

und

$$R^{I} = K, Cs, Rb, NH_4, Tl;$$

zu ihnen gehört das Mohrsche Salz und der Schönit, nach dem sie allgemein als „Schönite" bezeichnet werden; die entsprechenden Doppelsalze des Natriums haben nur 4 (oder 2) Mole Kristallwasser.

Die Schönite zeigen weitgehende Übereinstimmung der Kristallform (Isomorphie) und finden sich in analoger Zusammensetzung wieder bei der Selen- und Chromsäure. Sehr umfassende Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften all dieser Doppelsulfate, -Selenate und -Chromate sind von Tutton und anderen englischen Forschern durchgeführt worden.

Noch eigenartiger in ihrer weitgehenden Übereinstimmung als die Schönite sind die Alaune; man faßt unter diesem Namen die in regulären Oktaedern kristallisierenden Doppelsulfate

$$R^{I}R^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$$

zusammen, wo

$$R^{I} = K,\ Na,\ Cs,\ Rb,\ Tl,\ NH_4 \text{ und Amine},$$

$$R^{III} = Al,\ Fe^{III},\ Cr^{III},\ V^{III},\ Ti^{III},\ Mn^{III},\ Rh^{III},\ Ir^{III},\ Ga^{III},\ In^{III}.$$

(Auffälligerweise bilden Tl^{III} sowie die dreiwertigen Elemente der seltenen Erden keine Alaune). Das hervorragende Kristallisationsvermögen der Alaune hat sie zu bevorzugten Objekten der Untersuchung der physikalischen, insbesondere der optischen Eigenschaften von Kristallen gemacht. Auch die entsprechenden Selenatalaune sind bekannt.

Als **Konstitution** der Schwefelsäure wird heute ganz allgemein die Formel

$$\begin{matrix} O \diagdown & & \diagup OH \\ & \overset{VI}{S} & \\ O \diagup & & \diagdown OH \end{matrix}$$

angenommen, welche die verschiedenen Reaktionen am besten zum Ausdruck bringt. Für die Anwesenheit von 2 Hydroxylgruppen sprechen insbesondere die Beziehungen zum Sulfurylchlorid und zur Chlorsulfonsäure. Die Annahme eines sechswertigen Schwefelatomes aber, gegen die man früher vielfach Bedenken hatte, kann nach Auffindung des Schwefelhexafluorides als gesichert gelten.

Analytisches.

Qualitativer Nachweis der Schwefelsäure.

Der qualitative Nachweis der SO_4''-Gruppe geschieht am besten durch Fällung der Lösung mit einem leicht löslichen Bariumsalz. Hierdurch können noch sehr geringe Mengen SO_4'' nachgewiesen werden, da die Löslichkeit des Bariumsulfats sehr klein ist. Weniger empfindlich ist die Fällung durch ein Bleisalz als Bleisulfat, das sich dann in ammoniakalischer Weinsäure löst.

Im festen Zustand kann SO_4 durch die „Heparreaktion", d. h. Bildung von Schwefelnatrium, beim Schmelzen des Sulfats mit Na_2CO_3 auf Kohle vor dem Lötrohr nachgewiesen werden. Das gebildete Na_2S wird an der Schwärzung metallischen Silbers (Entstehung von Ag_2S) erkannt.

Quantitative Bestimmung der Schwefelsäure.

Der Gehalt von Schwefelsäurelösungen, die keine anderen Stoffe enthalten, läßt sich sowohl aus deren Dichte wie aus ihrem Brechungskoeffizienten (Eintauchrefraktometer) bestimmen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der gebundenen und freien Schwefelsäure geschieht am einfachsten durch Fällung mit Chlorbarium als Bariumsulfat, wobei die Anwesenheit konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure vermieden werden muß, da deren Bariumsalze sonst mit ausgefällt werden. Auch die Gegenwart von $Fe^{\cdots}$ und anderen dreiwertigen Ionen kann wegen der Bildung komplexer Eisenschwefelsäuren stören; die dadurch hervorgerufenen Fehler lassen sich durch besondere Arbeitsweisen vermeiden. Unlösliche Sulfate müssen zunächst aufgeschlossen werden, was bei Kalzium- und Stron-

tiumsulfat durch Digerieren mit kohlensaurem Ammonium, bei Bariumsulfat durch Schmelzen mit Soda und bei Bleisulfat durch Kochen mit Sodalösung geschieht.

Die maßanalytische Bestimmung der freien Schwefelsäure durch Laugen (Indikator: Phenolphthalein, Methylorange, Lackmus) bietet keine Schwierigkeiten; Oleum wird zur maßanalytischen Bestimmung in besonderen Pipetten abgewogen, die ein Entweichen des Dampfes verhindern.

Für die maßanalytische Bestimmung gebundener Schwefelsäure sind zahlreiche Verfahren vorgeschlagen worden, von denen die Benzidinmethode am meisten benutzt zu werden scheint; sie beruht darauf, daß durch Benzidiniumchlorid in SO_4''-Lösungen ein sehr wenig löslicher Niederschlag von Benzidiniumsulfat erzeugt wird, dessen Gehalt an SO_4 durch Titration mit Laugen zu bestimmen ist, da die Salze des Benzidins weitgehend hydrolysiert sind.

Anwendungen der Schwefelsäure.

Die technische Anwendungsfähigkeit der Schwefelsäure ist für verschiedene Konzentrationsbereiche eine verschiedene. Schwefelsäuren von 80 Proz. und weniger werden bei der Fabrikation anorganischer und organischer Stoffe benutzt. Als Beispiele seien erwähnt für anorganische Verbindungen: Na_2SO_4, HCl, SO_2, HNO_3, Phosphorsäure, HF, Borsäure, CO_2, Chromsäure, Phosphor, Jod, Brom, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $BaSO_4$, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Hg_2SO_4, Kaliumbichromat; für organische Stoffe: Stearinsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Äther und Ester, sowie die Darstellung und Reinigung organischer Farbstoffe.

Auch in anderen Industrien als der chemischen finden Schwefelsäuren der erwähnten Konzentration Verwendung, so bei der Reinigung von Eisenblech und von Mineralölen, bei der Herstellung von Pergamentpapier, Stärkesyrup und Stärkezucker, bei dem Aufbau von Akkumulatoren und Elementen, bei der Versilberung, bei der Zerstörung von Pflanzenfasern, zur Färberei, zum Zeugdruck, zur Gerberei und auf vielen anderen Gebieten.

Schwefelsäuren von 96 bis 100 Proz. finden zum Trocknen von Luft und Chlorgas, zur Herstellung von fetten Säuren, Pikrinsäure, Nitrobenzol und anderer Nitrokörper, Salpetersäureester, zur Reinigung von Benzol, Petroleum, Paraffinöl und anderer Mineralöle Verwendung.

Schwefelsäuren von 96 bis 100 Proz. dienen ferner zur Affinierung von Gold und Silber, zur Entsilberung von Kupfer, zur Fabrikation von Sulfosäuren, vielen Nitrokörpern, Salpetersäureestern und anderen organischen Stoffen, zur Auflösung des Indigos, sowie bei der Fabrikation von Nitroglyzerin und -cellulose. Rauchende Schwefelsäure wird zur Fabrikation organischer Sulfosäuren, künstlicher Farbstoffe (Indigo, Alizarin usw.) gebraucht.

Nitrosylschwefelsäure, $ON \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$,

auch Nitrosulfosäure oder Bleikammerkristalle genannt, hat die Chemiker lange Zeit stark beschäftigt, weil sie bei der Herstellung der Schwefelsäure in der Bleikammer als Zwischenprodukt eine wichtige Rolle spielt. Synthetisch ist sie zuerst von Davy[1635b]) dargestellt worden; Clement und Désormes[1635a]) haben sie zuerst in der Bleikammer beobachtet; ihre richtige Zusammensetzung ist von Weber[1635c]) im Jahre 1862 ermittelt worden. Wenn hier der meist

gebräuchliche Name Nitrosylschwefelsäure benutzt wird, so soll damit keine Aussage über die Konstitution (siehe unten) gemacht werden.

Für die Nitrosylschwefelsäure sind zahlreiche Bildungsreaktionen bekannt geworden, die sich aber bei näherer Betrachtung auf wenige Typen zurückführen lassen. Aus konzentrierter Schwefelsäure bildet sie sich durch Einwirkung von flüssigem N_2O_3 (Weltzien[1642]) oder dem entsprechenden Gasgemisch $NO + NO_2$ (Lunge[1636c]) nach

$$N_2O_3 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O$$

sowie durch Nitrosylchlorid (Tilden[1635f]); ebenso aus diesem und $AgHSO_4$ (Berl[1636h]). Dementsprechend sind ihre Lösungen am besten aus Nitriten und konz. Schwefelsäure herzustellen. N_2O reagiert nicht mit Schwefelsäure, ebensowenig reines NO, das letzte wohl aber, wenn gleichzeitig Sauerstoff zugegen ist, da sich dann $N_2O_3(NO + NO_2)$ bilden kann. (Winkler[1637a], Lunge[1641]); mit NO_2 (oder N_2O_4) tritt gleichfalls Bildung von $NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH$ ein: $N_2O_4 + H_2SO_4 = HNSO_5 + HNO_3$; ebenso wie mit Wasser reagiert hier also N_2O_4 als gemischtes Anhydrid von N_2O_3 und N_2O_5 (Döbereiner[1637b], Gaultier de Claubrie[1638], Gay-Lussac[1640], Rose[1637c], Weber[1635c], Lunge, Weintraub[1637]).

Über die Bildung der Nitrosylschwefelsäure und ihrer Lösungen aus SO_2 und den Oxyden des Stickstoffs ist bereits bei der Besprechung des Bleikammerprozesses (S. 420) ausführlich berichtet worden.

Zur Darstellung der festen Nitrosylschwefelsäure leitet man in gut gekühlte rauchende Salpetersäure solange schweflige Säure ein, bis die Masse z. T. erstarrt ist und trocknet die Kristalle auf Ton (Weber[1635c]); oder man versetzt konz. Schwefelsäure mit einem Überschuß von N_2O_4, wäscht die entstandenen Kristalle mit dem letzten aus und trocknet im Vakuum oder Luftstrom bei 20^0—30^0 (Gaultier de Claubrie[1638], Müller[1639]).

Eigenschaften. Die Bleikammerkristalle werden als vierseitige Säulen (Gay-Lussac[1640]) oder gerade rhombische Kristalle (Müller[1639]) beschrieben, treten jedoch meist als blättrige, federartige oder körnige Kristallmassen auf; sie sind an trockener Luft durchaus haltbar, zerfließen an feuchter Luft aber schnell. Sie schmelzen bei 73^0 unter Zersetzung, wobei sich das Anhydrid $NO_2 \cdot SO_2$ $O \cdot SO_2 \cdot NO_2$ (s. unten) bildet, während das freiwerdende Wasser weiteres $HNSO_5$ in H_2SO_4 und N_2O_3 zersetzt (Weltzien[1642], Michaelis, Schumann[1635e]).

Nitrosylschwefelsäure löst sich in konz. Schwefelsäure leicht und ohne Zersetzung, auch in Säuren vom spez. Gew. 1,7—1,55 ohne Gasentwicklung; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur, nimmt aber mit zunehmendem Wassergehalte ab (Weber[1635c], Müller[1639]); so wird z. B. von 1 g H_2SO_4 (D = 1,84) bei 19^0 1,172 g $HNSO_5$ gelöst, von 1 g H_2SO_4 (1,71) aber nur 0,494 g (Lunge, Weintraub[1637]). Die Lösung von $HNSO_5$ in konz. Schwefelsäure, die man als „Nitrose" bezeichnet, ist sehr beständig und kann sogar unzersetzt destilliert werden (Weber[1635c], Lunge[1639a]); sie verhält sich wie eine Lösung von salpetriger Säure und wirkt stark oxydierend. Ihr Verhalten gegen SO_2 und Stickstoffoxyde ist bereits beim Bleikammerprozeß besprochen worden; auch Kohle wird von den Lösungen erheblich oxydiert (Lunge, Rukoff[1643]). Beim Schütteln mit Quecksilber wird die Nitrose unter Bildung von NO reduziert, was für die Bestimmung vieler stickstoffhaltiger Verbindungen in

Lunges Nitrometer von Wichtigkeit ist (Lunge[1642a])); auch andere Metalle (Zn, Fe, Cu, Ag) wirken ähnlich; es handelt sich hierbei um recht verwickelte Reduktionsvorgänge, da als Zwischenprodukt die durch die blaue oder rote Farbe ihrer Salze ausgezeichnete Nitrosisulfonsäure entsteht (Raschig[1636d]), Döbereiner[1637b]), Sabatier[1640a])). Beim Verdünnen mit Wasser entwickelt die Lösung gleichfalls NO (als Zersetzungsprodukt von HNO_2); über das Gleichgewicht $N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows HNSO_5 + HNO_3$ siehe S. 423f.

Mit PCl_5 reagiert $HNSO_5$ nach $NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH + PCl_5 \rightarrow ClSO_2 \cdot OH + NOCl + POCl_3$ (Michaelis, Schumann[1635e])); mit NaCl und NaBr entstehen Nitrosylchlorid oder Nitrosylbromid (Tilden[1635f]), Girard, Pabst[1641a])). Bei der Behandlung der Nitrosylschwefelsäure mit Wasser tritt Zerfall nach

$$NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HNO_2 \text{ oder}$$
$$2\,NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + N_2O_3$$

ein (Lunge[1636a])); (ältere Angaben darüber von Frémy, Henry, Gaultier, Rose, Thomson, Rammelsberg und Philipp).

Konstitution. Während man die Bleikammerkristalle, nachdem ihre empirische Formel durch Weber festgestellt war, zuerst als Nitrosulfonsäure $NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH$ betrachtete (Streiff[1636f]), Schorlemmer[1636g]), Michaelis, Schumann[1635e]), Raschig[1636d])) gab man später meist der Nitrosylformel $NO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ den Vorzug (Tilden[1635f]), Girard, Pabst[1641a]) Lunge[1636b])). Besonders von Lunge ist die letzte Formel vertreten worden, während Raschig auch neuerdings noch für die erste eintritt. Tatsache ist, daß $HNSO_5$ bald die Reaktionen einer Nitro-, bald die einer Nitrosoverbindung zeigt; sie ist also als tautomer im Sinne der Umwandlung

$$NO_2 \cdot SO_2 \cdot OH \rightleftarrows NO \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$$

zu betrachten. Wirklich konnten auch Biehringer und Borsum[1636e]) zeigen, daß die schwefelsauren Lösungen von $HNSO_5$ mit Dimethylanilin sowohl Nitroso- wie Nitro-Dimethylanilin liefern; es entstanden

	bei 10—15°	28—30°
p-Nitro-Verb.	8,3 Proz.	42,0 Proz.
p-Nitroso-Verb.	71,5 „	39,3 „

so daß also die Bildung der letzten Verbindung mit steigender Temperatur stark abnimmt, woraus man auf eine entsprechende Gleichgewichtsverschiebung zwischen den beiden Formen schließen kann.

Salze der Nitrosylschwefelsäure sind nicht bekannt; dagegen ist mehrfach in der älteren Literatur ihr Anhydrid, Dinitrosylpyroschwefelsäure $S_2O_5(NO_2)_2$ beschrieben, das auch bereits oben erwähnt wurde. Es entsteht aus SO_3 und NO nach $2NO + 3SO_3 \rightarrow NO_2 \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot NO_2 + SO_2$ und bildet weiße Kristalle, die bei 217° schmelzen und bei 360° unzersetzt sieden (Rose[1638a]), Brüning[1638b]), Weber[1635d])); eine verwandte Verbindung, die bisher nur einmal beschrieben wurde, soll aus SO_3 und NO_2 entstehen und die Zusammensetzung $NO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot NO_2$ besitzen (Weber[1635b])). Das Chlorid der Nitrosulfosäure $NO_2 \cdot SO_2 \cdot Cl$ bildet sich unmittelbar aus SO_3 und NOCl als eine weiße blättrige Kristallmasse, die sich beim Schmelzen zersetzt, in Oleum aber unverändert löslich ist (Weber[1635b])).

Das bei der Reduktion von Nitrose durch Metalle oder SO_2 entstehende blaugefärbte Produkt, das in festem Zustande bisher noch nicht dargestellt

werden konnte, wird jetzt allgemein als Nitrosisulfosäure (Sulfonitronsäure)
$ON \cdot SO_2 \cdot OH$ (mit OH-Zweig am N) betrachtet; sowohl die sehr zersetzliche Säure selbst, wie ihre etwas beständigeren Salze, sind in der Lösung stark gefärbt; Darstellung, Eigenschaften und Konstitution dieser Verbindungen sind bereits in diesem Handbuche, Bd. III, 3, S. 153 besprochen. Daselbst findet man auch Angaben über die hypothetische Nitrososulfosäure $NO \cdot SO_2 \cdot OH$.

Schwefelheptoxyd, Überschwefelsäureanhydrid, S_2O_7.

Das Überschwefelsäureanhydrid hat Berthelot[1659]) bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladung auf ein Gemisch gleicher Volume Sauerstoff und Schwefeldioxyd entdeckt; er befaßte sich auch weiterhin sehr eingehend mit dem Studium dieser Verbindung[1660]). An Stelle des Schwefeldioxyds kann auch Schwefeltrioxyd mit dem gleichen Erfolge diesem Prozesse unterworfen werden. Später konnten Schmidlin und Massini[1668]) die Bildung eines entsprechenden Produktes aus SO_3 und Ozon feststellen.

Über die Eigenschaften dieser Verbindung werden von Berthelot folgende Angaben gemacht. Bei Zimmertemperatur eine zähe Flüssigkeit, hat Schwefelheptoxyd seinen Schmelzpunkt bei 0^0. Im festen Zustande bildet es opake, elastische dünne Nadeln, Lamellen oder kristalline Körner. Es besitzt bereits bei 10^0 C eine Dampftension von mehreren cm. Infolgedessen läßt es sich schon unterhalb 0^0 leicht sublimieren. Der Dampf zersetzt sich in Berührung mit feuchter Luft zu weißen Schwefelsäurenebeln und Sauerstoff. Auch in festem oder flüssigem Zustande zersetzt es sich bei tieferen Temperaturen langsam, bei höheren rascher. Platinschwarz zersetzt Schwefelheptoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst reagiert es mit gasförmigem Schwefeldioxyd unter Bildung von Schwefelsäure und Dithionsäure. In Abwesenheit von Schwefelsäure dagegen bildet sich nur SO_3.

Mit Barytwasser bildet es zum Teil Bariumpersulfat, z. T. zersetzt es sich unter Entwicklung von Sauerstoff und Ausfällung von Bariumsulfat. In Wasser löst es sich unter stürmischer Sauerstoffentwicklung. Jodkalium, schweflige Säure, Ferrosulfat und Zinnchlorür werden durch diese Lösung oxydiert, nicht dagegen arsenige Säure, Oxalsäure und Chromsäure, wodurch es sich von Wasserstoffperoxyd unterscheidet.

Eine neuere Untersuchung über das beim Durchgang der elektrischen Entladung durch SO_2-O_2-Gemische enstehende Produkt wurde von Meyer, Bailleul und Henkel[1661]) ausgeführt; sie arbeiteten mit strömenden Gasen und Spannungen von 6500—8000 Volt. Ihre Ergebnisse weichen von denen Berthelots erheblich ab.

Zunächst wurde gefunden, daß das Produkt der Reaktion bis 20^0 keinen meßbaren Dampfdruck hat. Nur wenn es einen Überschuß an SO_3 enthält, ist es kristallisiert, sonst aber amorph. Beim Aufbewahren gibt es O_2 und O_3 ab; an der Luft ist es kurze Zeit haltbar und verpufft dann. In viel Wasser löst es sich langsam. Die Analyse des amorphen Produktes führte z. T. auf die Zusammensetzung S_2O_7 ($=SO_3 \cdot SO_4$), z. T. wurden aber auch sauerstoffreichere Präparate erhalten, deren Formel etwa $SO_3 \cdot 2SO_4$ entsprach.

Meyer und seine Mitarbeiter vermuten, daß es sich im wesentlichen um Gemische von SO_3 mit SO_4, dem hypothetischen Anhydrid der Sulfopersäure handelt, während Berthelot S_2O_7 als Anhydrid der Perschwefelsäure betrachtete.

Über die Bildungswärme von S_2O_7 liegt eine Messung von Giran[1675]) vor,

$$2[SO_3] + \frac{1}{2}(O_2) = [S_2O_7] - 9710 \text{ cal.}$$

Perschwefelsäure und Persulfate.

Geschichtliches. Die Entwicklung unserer Kenntnisse von der Perschwefelsäure und ihren Salzen ist so eng mit der Entdeckungsgeschichte der Sulfopersäure verbunden, daß es zweckmäßig erscheint, das Geschichtliche dieser beiden Stoffe gemeinsam zu behandeln, wobei wir uns einer Darstellung von Baeyer und Villiger[1652]) anschließen.

Berthelot[1644]) hat zuerst im Jahre 1879 erkannt, daß die bei Elektrolyse von mäßig konzentrierter Schwefelsäure entstehende Substanz nicht Wasserstoffperoxyd ist, sondern eine sauerstoffreichere Verbindung der Schwefelsäure; er betrachtete sie als Analogon der Permangansäure und bezeichnete sie als „acide persulfurique". Dieselbe Säure bekam er aus konzentrierter Schwefelsäure und wässerigen Wasserstoffperoxyd-Lösungen, sowie auch durch Behandlung des bei Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Gemische von Sauerstoff und Schwefeldioxyd entstehenden Stoffes mit Wasser oder Schwefelsäure. Für die acide persulfurique nahm Berthelot die Zusammensetzung HSO_4 oder $H_2S_2O_8$ an. Aber erst 1891 gelang es Marshall[1645]) durch Elektrolyse von Alkalisulfaten die Persulfate rein darzustellen und damit die Existenz einer Säure $H_2S_2O_8$ zu erweisen. Berthelot hatte auch bereits erkannt, daß die elektrolysierte Schwefelsäure zwei verschiedene Oxydationsprodukte enthält, — wir unterscheiden sie heute als Perschwefelsäure $H_2S_2O_8$ und Sulfomonopersäure H_2SO_5 — von denen das eine aus Kaliumjodid das Jod schnell, das andere aber langsam freimacht; er hielt das erste für $H_2S_2O_8$ (acide persulfurique), das zweite für eine Verbindung von S_2O_7 mit H_2O_2; doch ist diese Deutung unzutreffend, da Persulfate Jod nur allmählich ausscheiden.

Schon bevor Marshall die Zusammensetzung der Persulfate sichergestellt hatte, war es im Jahre 1889 M. Traube[1646]) gelungen, die in der elektrolysierten Schwefelsäure vorhandene, schnell Jod ausscheidende Substanz zu analysieren und darin das Verhältnis SO_3 : akt. O = 1 : 1 festzustellen, während Berthelot für die acide persulfurique 2 : 1 gefunden hatte, welcher Wert auch tatsächlich für die Perschwefelsäure gilt. Traube gab der untersuchten Verbindung die Formel SO_4 (= Anhydrid von H_2SO_5) und den Namen Sulfurylholoxyd. Bei einer Wiederholung seiner Versuche im Jahre 1893 konnte er aber seine früheren Ergebnisse nicht bestätigen, sondern fand nunmehr ein Verhältnis SO_3 : akt. O = 2 : 1; die Ursache dieses Widerspruches ist uns heute erklärlich, da wir wissen, daß die in elektrolysierter Schwefelsäure zuerst vorhandene Perschwefelsäure nach kurzer Zeit in Sulfomonopersäure übergeht; Traube hatte also zuerst eine ältere, später eine frisch elektrolysierte Lösung zu seinen Versuchen benutzt. 1898 zeigte dann H. Caro[1647]), daß sowohl bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Persulfate wie bei längerem Stehen elektrolysierter mäßig konzentrierter

Schwefelsäure eine stark oxydierende, schnell Jod ausscheidende Säure entsteht, die dadurch ihre Eigenart beweist, daß sie Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert. Damit war die Individualität der Caroschen Säure (Sulfomonopersäure, Sulfopersäure) H_2SO_5 festgestellt. Die Wege zur Ermittlung ihrer Formel sind im Abschnitte „Konstitution" mitgeteilt, um die Erforschung der Perschwefelsäure und ihrer Salze haben sich besonders Richarz[1671]), Elbs[1669])[1676]) und Müller[1670])[1670a]) verdient gemacht.

Perschwefelsäure, $H_2S_2O_8$.

Bildungsweisen. Überschwefelsaure entsteht:

1. Beim Auflösen von S_2O_7 in Wasser oder Schwefelsäure (Berthelot[1659]) Schmidlin, Massini[1668])).

2. Bei Einwirkung von H_2O_2 auf konz. H_2SO_4 (Berthelot[1660]); Willstätter, Hauenstein[1656])); bei Benutzung von $(NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O_2$ wurden etwa 10 Proz. in $H_2S_2O_8$ und 90 Proz. in H_2SO_5 übergeführt.

3. Aus Wasserstoffperoxyd und Chlorsulfonsäure (D'Ans, Friederich[1664])); siehe Darstellung.

4. Bei Elektrolyse von Schwefelsäure (Berthelot[1659, 1660])) siehe Darstellung, S. 499. Die von Darrieus und Schoop[1662]) behauptete Bildung von Perschwefelsäure bei der normalen Ladung des Bleiakkumulators tritt nach Dolezalek[1663]) nicht ein.

5. Bei Durchgang eines Lichtbogens zwischen einer Metallanode und verd. Schwefelsäure (35—55 Proz.) als Kathode im luftverdünnten Raum, wobei eine Spannung von 600 V verwendet wird, von der 450 V auf den Kathodenfall kommen; auch hier entstehen $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5 nebeneinander, wobei die erste überwiegt (Haber[1665]).

Darstellung. Für die Herstellung der reinen Überschwefelsäure, die aus ihren wässerigen Lösungen nicht gewonnen werden kann, ließen D'Ans und Friederich[1664]) in 2 Mole gekühlte Chlorsulfonsäure 1 Mol reines H_2O_2 einfließen; die Reaktion vollzieht sich in den Stufen:

$$H_2O_2 + Cl \cdot SO_3H = H_2SO_5 + HCl$$
$$H_2SO_5 + Cl \cdot SO_3H = H_2S_2O_8 + HCl,$$

von denen die zweite langsam verläuft. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich kristallisierte Perschwefelsäure (mit 60 Proz. Ausbeute) ab.

Für die Herstellung von Lösungen der Perschwefelsäure benutzt man am besten die Elektrolyse der Schwefelsäure, die sehr eingehend untersucht ist von Richarz[1666a]), Elbs und Schönherr[1667a]), Müller und Schellhaas[1666b]), Levi[1667b]), Bültemann[1667c]), v. Ferber[1667d]) und Anders[1667e]); eine eingehende zusammenfassende Behandlung dieser Arbeiten findet man bei Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, 3. Aufl., S. 836 ff., der wir z. T. folgen.

Bei der Erzeugung von Überschwefelsäure durch Elektrolyse von Schwefelsäure ist es erforderlich, niedrige Temperaturen (mindestens unter 30°) einzuhalten, um eine Wiederzersetzung zu vermeiden; ferner muß ein möglichst hohes Anodenpotential verwendet werden, weil die Bildung von $H_2S_2O_8$ schwieriger erfolgt als die Sauerstoffentwicklung. Man benutzt deswegen als Anode ein glattes ausgeglühtes Platinblech und hohe Stromdichte. An rauhem Platin (Mohr), Iridium und Palladium findet die Bildung von $H_2S_2O_8$ nicht

statt, dagegen erhöhen die potentialsteigernden Cl'- und F'-Ionen die Stromausbeute. Wesentlich anders als in reiner Schwefelsäure erfolgt die Persulfatbildung in Sulfatlösungen; dies ist z. T. dadurch bedingt, daß in den ersten viel günstigere Bedingungen für die Umwandlungen von $H_2S_2O_8$ in H_2SO_5 vorhanden sind (siehe unten), z. T. zeigen aber auch die verschiedenen Kationen ein spezifisches Verhalten, für das eine Erklärung fehlt.

Da die Perschwefelsäure an der Kathode natürlich reduziert wird, so benutzt man bei ihrer Herstellung vielfach Diaphragmen; bei geringen H·-Konzentrationen vermag auch Chromatzusatz die Reduktion hintanzuhalten.

Die elektrolytische Erzeugung von Perschwefelsäure aus reinen Schwefelsäurelösungen ist ein recht verwickelter Vorgang, weil $H_2S_2O_8$ einerseits unter dem Einfluß von Schwefelsäure zu Sulfopersäure verseift wird:

$$HSO_3 \cdot O \cdot O \cdot SO_3H + H \cdot OH \rightarrow HSO_3 \cdot O_2H + H_2SO_4$$

und andererseits nach

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + O$$

zerfällt, besonders bei höherer Temperatur.

Abgesehen von der Temperatur spielt für die bei der Elektrolyse zu erzielende Ausbeute an $H_2S_2O_8$ auch die Konzentration der benutzten Schwefelsäure und die Stromdichte eine wesentliche Rolle.

Betrachtet man — um die soeben erwähnten „Folgereaktionen" auszuschalten — zunächst einmal die „Anfangsstromausbeuten", die bei 10° in den ersten Minuten der Elektrolyse auftreten, so findet man nach Ausweis der folgenden Tabelle eine für die Ausbeute günstigste Konzentration, die aber bei verschiedenen Stromdichten (D_A) verschieden ist.

g H_2SO_4 in 1 Liter	Zur Bildung von Perschwefelsäure verwendeter Stromanteil bei		
	$D_A = 0{,}05$ Amp/cm²	$D_A = 0{,}5$ Amp/cm²	$D_A = 1{,}0$ Amp/cm²
328	—	4,4 Proz.	20,9 Proz.
418	—	29,3 „	43,5 „
510	1,8 Proz.	47,2 „	51,6 „
605	3,9 „	60,5 „	71,3 „
702	23,0 „	67,7 „	75,6 „
798	32,9 „	73,1 „	78,4 „
896	52,0 „	74,5 „	71,8 „
995	59,6 „	66,7 „	65,3 „
1096	60,1 „	63,8 „	50,8 „
1202	55,8 „	52,0 „	—
1312	40,0 „	—	—

Der zeitliche Verlauf der Oxydation läßt sich für einige Konzentrationen an Hand der folgenden Fig. 25 verfolgen. Die Stromausbeute, d. h. der in jedem Zeitpunkt zur Bildung von $H_2S_2O_8$ verwendete Stromanteil in Proz. des Gesamtstromes, steigt schnell zu einem Maximum und fällt dann allmählich bis 0 ab; bei weiterer Elektrolyse nimmt die Stromausbeute sogar negative Werte an, d. h. es wird von den in der Lösung vorhandenen Oxydationsprodukten unter Sauerstoffentwicklung mehr zerstört als neu gebildet; später nähert sich die Stromausbeute wieder dem Werte 0. Mit dem Sinken der Stromausbeute geht ein Stillstand und Sinken des Anodenpotentiales parallel. Die Figur zeigt, daß der Abfall der Stromausbeute um so steiler wird, je höher

die Konzentration der Schwefelsäure ist; daraus ergibt sich, daß man nicht zu beliebig hohen Konzentrationen an $H_2S_2O_8$ kommen kann.

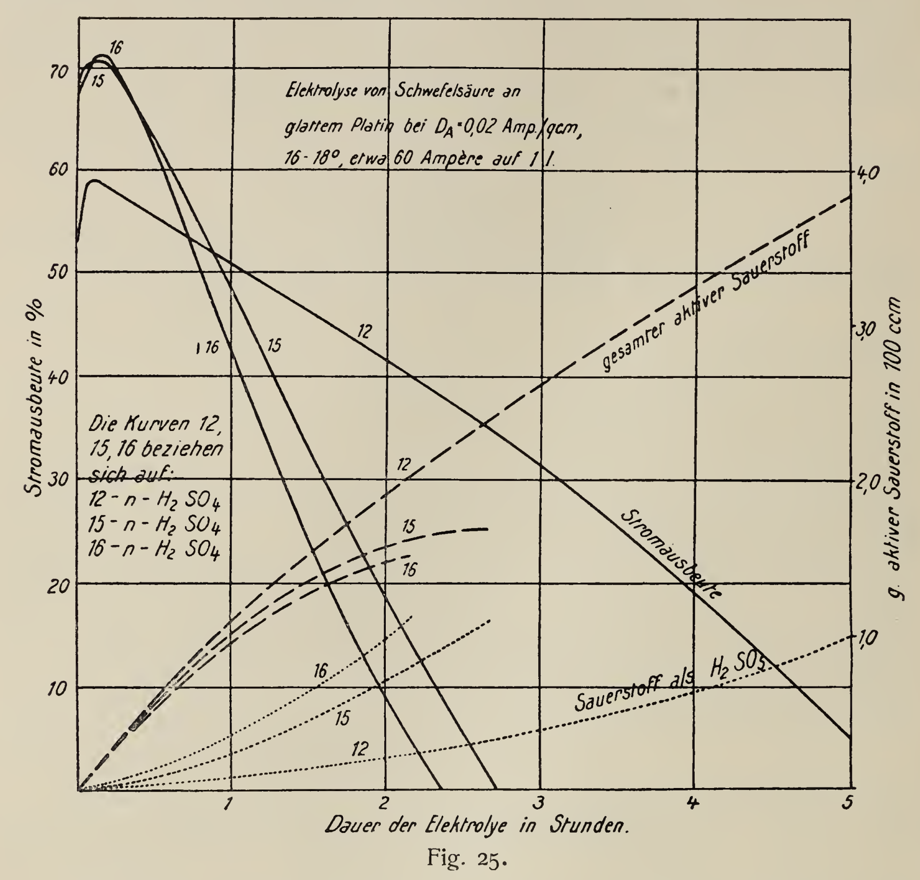


Fig. 25.

Aus der Figur läßt sich auch erkennen, in welchem Maße die Bildung von Sulfopersäure zur Verminderung der Ausbeute an $H_2S_2O_8$ beiträgt; es stellen nämlich die gestrichelten Kurven die in der Lösung vorhandenen Mengen an aktivem Sauerstoff aus $H_2S_2O_8$ und H_2SO_5, die punktierten den aktiven Sauerstoff aus H_2SO_5 dar.

Aus weiteren Messungen hat sich ergeben, daß die günstigsten Stromausbeuten und die größten Konzentrationen an aktivem Sauerstoff bei Schwefelsäurekonzentrationen zwischen 40 und 55 Proz. H_2SO_4 (d = 1,30—1,45) zu erzielen sind.

Eine — wenigstens qualitative — Deutung der soeben mitgeteilten Tatsachen ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß mit zunehmender Konzentration der Schwefelsäure die Hydrolyse der Perschwefelsäure zu Sulfopersäure steigt und daß diese — im Gegensatz zu jener — an der Anode nach der Formel

$$H_2SO_5 + O \rightarrow H_2SO_4 + O_2 \quad (1)$$

zersetzt wird.

Die Umwandlung der Schwefelsäure zu Perschwefelsäure an der Anode ist früher vielfach durch die Gleichung

$$2\,HSO_4' + 2\oplus \rightarrow H_2S_2O_8$$ (Richarz[1671])

dargestellt worden, doch zieht man neuerdings die Formulierung

$$2\,HSO_4' + O + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8 + 2\,OH' \quad \text{(Friessner[1672])} \qquad (2)$$

vor.

Neben dieser Hauptreaktion läuft unvermeidlich die Sauerstoffentwicklung

$$4\,OH' + 4\oplus \rightarrow O_2 + 2\,H_2O \qquad (3)$$

einher. In dem Maße nun, wie sich $H_2S_2O_8$ in der Lösung anreichert, steigert sich auch ihre Umwandlung in H_2SO_5 und diese verfällt ihrerseits an der Anode der Zerstörung (Gleichung 1), wodurch der auf den Vorgang (2) fallende Stromanteil herabgesetzt wird, so daß die Stromausbeute auf 0 sinken und sogar negativ werden kann. Parallel mit den chemischen Reaktionen, die die Stromausbeute herabsetzen, gehen nun auch noch Änderungen des Anodenpotentiales, die gleichfalls die Erzeugung der $H_2S_2O_8$ vermindern.

Die Ausbeuten von Perschwefelsäure bei der Elektrolyse lassen sich durch starke Kühlung sehr steigern, da hierbei sowohl das Anodenpotential steigt, wie auch die Umwandlung in H_2SO_5 herabgesetzt wird. Bei 3—4^0 und einer Stromdichte von 0,0067 Amp/cm^2 ließ sich 12 · n-H_2SO_4 mit 37 Proz. mittlerer Stromausbeute auf 48—50 g akt. O/l (Theorie 48 g) anreichern, eine 15 · n-H_2SO_4 aber nur auf 37 g akt. O/l (Theorie 60 g).

Über weitere Einzelheiten dieser Reaktion siehe die bereits erwähnte Darstellung von Förster.

Weit günstiger als die elektrolytische Herstellung der freien Perschwefelsäure stellt sich die Gewinnung der Persulfate (s. S. 503).

Eigenschaften der festen Perschwefelsäure.

Die nach dem Verfahren von D'Ans und Friederich[1664]) hergestellte feste Säure bildet kleine Kristalle, die bei 65^0 unter Zersetzung schmelzen. In reinem trockenen Zustand ist sie länger haltbar als H_2SO_5; doch riecht sie dauernd nach Ozon. Die Säure ist äußerst hygroskopisch und löst sich in Wasser unter Zischen, wobei weitgehender Zerfall zu H_2SO_5 oder H_2O_2 stattfindet; auch in Alkohol löst sie sich, dagegen wenig in Äther. Mit organischen Stoffen reagiert $H_2S_2O_8$ heftiger als H_2SO_5, verpufft mit Alkohol und Äther und verkohlt allmählich sogar Paraffin.

Die Bildungswärme der Perschwefelsäure ist von Berthelot[1674]) aus ihrer Reaktion mit Ferrosulfat auf Umwegen erschlossen worden; er macht folgende Angaben:

$$[2\,S_{rh}] + 4\{O_2\} + \{H_2\} + aq = H_2S_2O_8 \cdot aq + 316400 \text{ cal}$$

$$[2\,S_{rh}] + 3{,}5\{O_2\} + H_2O + aq = H_2S_2O_8 \cdot aq + 247400 \text{ cal}$$

$$2\,H_2SO_4 \cdot aq + 1/2\{O_2\} = H_2S_2O_8 \cdot aq - 34800 \text{ cal.}$$

Für die Neutralisationswärmen von $H_2S_2O_8$ mit verschiedenen Basen fand Berthelot[1674]) folgende Zahlen:

$$H_2S_2O_8 \cdot aq + 2\,KOH \cdot aq = K_2S_2O_8 \cdot aq + 27400 \text{ cal}$$

$$H_2S_2O_8 \cdot aq + Ba(OH)_2 \cdot aq = BaS_2O_8 \cdot aq + 27600 \text{ cal}$$

$$H_2S_2O_8 \cdot aq + 2\,(NH_4)OH \cdot aq = (NH_4)_2S_2O_8 \cdot aq + 24800 \text{ cal.}$$

Eigenschaften der Lösungen von Perschwefelsäure.

Kinetik des Zerfalls von $H_2S_2O_8$.

Verdünnte wässerige Lösungen von Perschwefelsäure sind in der Kälte einige Zeit haltbar; bei zunehmender Temperatur und auch bei zunehmendem Säuregehalt (H_2SO_4) steigert sich die Zersetzung erheblich.

Der Zerfall erfolgt insgesamt nach der Gleichung

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + {}^1/_2\,O_2$$

oder bei den Persulfaten

$$K_2S_2O_8 + H_2O = 2\,KHSO_4 + {}^1/_2\,O_2.$$

Bereits Elbs und Schönherr[1667a]) hatten aber gezeigt, daß bei der Zersetzung in stärker schwefelsauren Lösungen reichlich H_2O_2 auftritt und nach der Entdeckung von H_2SO_5 (1898) und den Beobachtungen bei der elektrolytischen Bildung von $H_2S_2O_8$ konnte es kaum mehr zweifelhaft sein, daß wenigstens in stark schwefelsauren Lösungen der Zerfall der $H_2S_2O_8$ in den Stufen

$$H_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow H_2SO_5 + H_2SO_4$$

$$H_2SO_5 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + H_2O_2$$

erfolgt, wobei dann noch immer unaufgeklärt blieb, wie die Bildung des gasförmigen Sauerstoffs stattfindet. Da der Zerfall reiner oder saurer H_2O_2-Lösungen unter O_2-Entwicklung viel langsamer erfolgt als die Zersetzung der $H_2S_2O_8$, und da andererseits Friend[1677b]) die Reaktion

$$K_2S_2O_8 + H_2O_2 \rightarrow 2\,KHSO_4 + O_2$$

und Price[1677c]) die Reaktion

$$H_2SO_5 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + O_2$$

nachgewiesen zu haben glaubten, so lag es nahe anzunehmen, daß die Entwicklung des Sauerstoffgases nicht einer unmittelbaren Zersetzung von H_2O_2, sondern seiner Wechselwirkung mit $H_2S_2O_8$ oder H_2SO_5 zuzuschreiben ist.

Die älteren Versuche über die Kinetik des Zerfalls von Perschwefelsäure und Persulfaten von Tarugi[1678c]), Levi und Migliorini[1678b]), Green und Masson[1678a]) bezogen sich auf die Reaktion

$$H_2S_2O_8 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + {}^1/_2\,O_2$$

oder

$$R_2S_2O_8 + H_2O = 2\,RHSO_4 + {}^1/_2\,O_2;$$

sie hatten übereinstimmend das Ergebnis, daß der Zerfall (zwischen 30^0 und 90^0) der Persulfate meist scheinbar „monomolekular" verläuft, und daß Zusatz von Säuren oder Alkalien die Reaktion beschleunigt. Die obigen Auseinandersetzungen sowie Ergebnisse neuerer Versuche lassen aber erkennen, daß die Bruttoformel den Vorgang nicht zutreffend wiedergibt.

Von Mugdan[1677d]) ist zuerst gezeigt worden, daß der Übergang von $H_2S_2O_8$ in H_2SO_5 in schwefelsaurer Lösung einer Reaktion erster Ordnung entspricht, deren Geschwindigkeit mit der Säurekonzentration stark wächst. Neuere Versuche von Palme[1677a]) haben dann weitere Aufklärung gebracht. Palme verfolgte die Umwandlung von Perschwefelsäure (aus reinem $K_2S_2O_8$ + H_2SO_4) bei 50^0 nach einem Verfahren, das die Bestimmung von $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 und H_2O_2 nebeneinander mit ziemlicher Genauigkeit erlaubte. Reaktionsmedium war Schwefelsäure von 10-, 7,53- und 5-aeq.-Normalität. Die

Ergebnisse von 2 Versuchen mit den verdünnteren Säuren sind in den Fig. 26 u. 27 wiedergegeben.

In diesen sind die zeitlichen Änderungen (die Abszisse entspricht Sekunden) des aktiven Sauerstoffs dargestellt, der in Form von $H_2S_2O_8$ (x), H_2SO_5 (y) und H_2O_2 (z) in den Lösungen vorhanden ist, wobei die Mengen

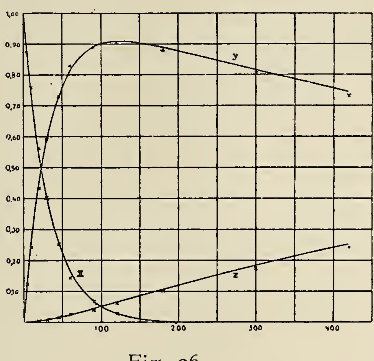


Fig. 26.

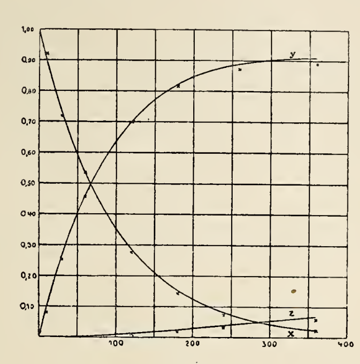


Fig. 27.

des akt. O in Bruchteilen der ursprünglich vorhandenen Menge (= 1) angegeben sind. Man erkennt, daß der sehr schnell verlaufenden Umwandlung $H_2S_2O_8 \rightarrow H_2SO_5$ (k_1) der wesentlich langsamere Übergang $H_2SO_5 \rightarrow H_2O_2$ (k_2) folgt. Die Berechnung der Versuche führte zu der Erkenntnis, daß beide Reaktionen monomolekular verlaufen; ihre Geschwindigkeitskonstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Konz. d. H_2SO_4	k_1 (50⁰)	$k_2 \cdot 10^2$ (50⁰)	k_1/k_2	$k_1/c \cdot 10^2$
10,00	0,08758	0,2244	39,0	0,876
7,53	0,03026	0,0760	39,8	0,402
5,00	0,01043	0,0262	39,8	0,209

Diese Versuche zeigen entscheidend, daß selbst in mäßig konzentrierter Schwefelsäure der Zerfall von $H_2S_2O_8$ über H_2SO_5 in H_2O_2 führt; die beiden letzten Stoffe zerfallen dann entweder unabhängig oder in Wechselwirkung

$$H_2SO_5 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4 + H_2O + O_2$$

unter Entwicklung von Sauerstoffgas.

Eine Reaktion

$$H_2S_2O_8 + H_2O_2 = 2\,H_2SO_4 + O_2$$

hält Palme für ausgeschlossen; dagegen ist er der Ansicht, daß auch in rein wässerigen Lösungen von Perschwefelsäure oder von Persulfaten die für die stark schwefelsauren Lösungen nachgewiesene Reaktionsfolge gilt.

Die chemischen Eigenschaften der Perschwefelsäure werden unter Persulfate (S. 505) angeführt.

Persulfate.

Aus den nach S. 498 ff. dargestellten Perschwefelsäurelösungen lassen sich durch Neutralisation mit entsprechenden Basen Persulfate herstellen, was aber praktisch ohne Bedeutung ist. Eine sehr interessante Bildungsweise von

Kalium- und Ammoniumpersulfat haben neuerdings Fichter und Humpert[1687a]) beobachtet; diese Salze bilden sich nämlich reichlich bei Einwirkung von elementarem Fluor auf die festen oder gelösten Bisulfate. In Lösung wurde die Reaktion quantitativ verfolgt.

Die von Marshall[1645]) zuerst aufgefundene Darstellung der Persulfate, die seit längerer Zeit technisch in größerem Maßstabe durchgeführt wird, erfolgt ausschließlich durch die Elektrolyse von Sulfatlösungen mit glatten Platinelektroden. Diese Vorgänge verlaufen sehr viel einfacher als die elektrolytische Oxydation der Schwefelsäure, weil einerseits gewisse Kationen, wie bereits erwähnt, die Persulfatbildung begünstigen, andererseits die Umwandlung in H_2SO_5 durch hohe Schwefelsäurekonzentrationen in Fortfall kommt und schließlich die geringe Löslichkeit einiger Persulfate ihre unmittelbare Abscheidung in kristallisierter Form aus der elektrolysierten Lösung ermöglicht. Besonders günstig liegen die Löslichkeitsverhältnisse beim Kalium- und Ammoniumsalz, so daß diese vorwiegend erzeugt werden.

Um die kathodische Reduktion hintanzuhalten, trennt man Kathoden- und Anodenlösung durch ein Diaphragma, was aber erhebliche Spannungsverluste bedingt, oder vermindert die Diffusion durch Überschichten einer spezifisch schwereren Anodenlösung mit einer spezifisch leichteren Kathodenlösung, oder aber man setzt dem Elektrolyten etwas (0,2 %) Chromat zu, wodurch die Kathode sich unter gewissen Bedingungen mit einer die Reduktion verhindernden Chromhydroxydhaut überzieht (Müller, Friedberger[1670])).

Für die Herstellung von Ammoniumpersulfat*) geht man von gesättigter Ammoniumsulfatlösung aus, bei der man mit $D_A = 0{,}02$ Amp./cm² bei 15°—20° unter Verwendung von Diaphragmen Stromausbeuten von etwa 80 % erhält; arbeitet man ohne Diaphragma, aber mit Chromatzusatz, was in der Technik üblich ist, so muß das an der Anode entstehende und sich in der ganzen Flüssigkeit verteilende freie Ammoniumhydroxyd, das die Persulfatbildung herabsetzt und infolge Oxydation zu Ammoniakverlusten führt, durch dauernden Zusatz von Schwefelsäure neutralisiert werden, wobei erhebliche Überschüsse an Säure zu vermeiden sind, da sie die Chromatwirkung verhindern. Das gebildete Ammoniumpersulfat kristallisiert infolge seiner geringen Löslichkeit nach und nach aus und wird vom Elektrolyten getrennt, den man darauf wieder mit Ammoniumsulfat sättigt und weiter elektrolysiert.

Für die Gewinnung von Kaliumpersulfatlösungen geht man von einer gesättigten $KHSO_4$-Lösung aus, die mit $D_A = 0{,}5$ Amp./cm² eine Stromausbeute von etwa 40 Proz. liefert (Müller, Friedberger[1670])); setzt man aber F′- (oder Cl′-)Ionen zu, so steigen die Ausbeuten auf etwa 75—80 Proz. (Müller[1670a])). Auch hier scheidet sich das Kaliumpersulfat unmittelbar kristallisiert in großer Reinheit ab und es verbleibt so wenig davon in der Lösung, daß — auch ohne besondere Maßnahmen — die Reduktion an der Kathode nur geringfügige Verluste verursacht.

Wie das Kaliumsalz sind auch Rb-, Cs- (und Tl-)salz zu gewinnen (Foster, Smith[1673a]).

Dagegen bietet die unmittelbare Darstellung des Natriumsalzes Schwierigkeiten, weil in diesem Falle die Stromausbeute ungünstig und andererseits

*) Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen (3. Aufl., S. 846), Müller, Elektrochemisches Praktikum, S. 153 (1913); daselbst Literatur. Die rechnerische Behandlung der elektrolytischen Ammoniumpersulfatbildung findet man bei Essin[1668a]).

seine Löslichkeit so groß ist, daß es sich nur in Gegenwart von viel freier Schwefelsäure kristallin abscheidet[1673b]); man zieht deswegen vor, das Ammoniumsalz mit Natriumhydroxyd umzusetzen, wobei das Ammoniak wieder gewonnen wird. Auch Kaliumsalz kann aus dem Ammoniumsalz durch Umsetzung mit K_2SO_4 erhalten werden. — Die Persulfate der Erdalkali- und Schwermetalle werden aus den Alkalisalzen durch Doppelzersetzung gewonnen.

Eigenschaften der Persulfate und ihrer Lösungen. Die Persulfate von Ammonium, Kalium, Rubidium und Cäsium enthalten kein Kristallwasser, die von Natrium, Barium und Blei sind wasserhaltig. Die wasserfreien Salze sind an trockener Luft durchaus beständig, das Ba-Salz zerfällt allmählich. Auch die wasserfreien Salze zersetzen sich beim Erhitzen, oder wenn sie feucht werden. Alle Persulfate sind in Wasser löslich, am wenigsten das Kaliumsalz; die Löslichkeit nimmt in der Reihe K, Rb, Cs, Tl stark zu. Das Verhalten der festen Persulfate zu konzentrierter Schwefelsäure wird unter Sulfopersäure besprochen.

Von den physikalischen Eigenschaften der Persulfatlösungen ist nur wenig bekannt; einige Messungen der Gefrierpunkte und des elektrischen Leitvermögens findet man in Bd. II, 1, S. 382 und Bd. III, 3, S. 300. Über die Kinetik des Zerfalls der Persulfate in Lösung ist bereits früher (S. 502) berichtet.

Von den chemischen Eigenschaften der Persulfate ist ihr starkes Oxydationsvermögen am meisten charakteristisch, es zeigt sich in neutralen, alkalischen und sauren Lösungen und erlaubt bisweilen, ganz spezifische Wirkungen hervorzurufen. Neutrale Lösungen von Persulfaten lösen fast alle Metalle außer Gold und den Platinmetallen, aber auch As, Sb, Bi, Se, Te auf (Namias[1679b]); Turrentine[1679a]); Levi, Migliorini, Ercolini[1680])).

In Gegenwart von Alkalien werden durch Persulfate aus den Lösungen von Mn, Co, Ni, Pb die entsprechenden Peroxyde gefällt (Marshall[1673c])); $Cr^{\cdots}$ wird unter denselben Bedingungen in CrO_4'' übergeführt (Dakin[1673d])).

In sauren Lösungen werden durch S_2O_8'' aus den Halogenidsalzen die freien Halogene abgeschieden (Elbs[1676])); in Gegenwart von Silbersalz wird dann Cl und Br in geringem Maße, Jod aber vollständig zu dem entsprechenden Halogenat — nicht aber zu Perhalogenat — weiter oxydiert (Dittrich, Bollenbach[1681a])). $Fe^{\cdot\cdot}$ wird zu $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ oxydiert, aus $Mn^{\cdot\cdot}$-Lösungen wird $MnO_2 \cdot aq$ ausgefällt, ist jedoch $Ag^{\cdot}$ zugegen, so findet Bildung von MnO_4' statt (Marshall[1673c])). Chromisalze werden völlig zu Chromat oxydiert; aus Silbersalzen wird Ag_2O_2 abgeschieden; Cerosalze werden in Cerisalze übergeführt (v. Knorre[1681b])). — Die Kinetik der Reaktionen $K_2S_2O_8 - KJ$, $K_2S_2O_8 - H_3PO_3 - KJ$ sind sehr eingehend von Federlin[1681c]) untersucht worden. Vergleiche hierzu auch: Analyse (S. 511) und Verwendung (S. 506).

Von den zahlreichen Oxydationsreaktionen der Persulfate mit organischen Stoffen mögen hier nur einige angeführt werden: Indigo- und Fuchsinlösung werden durch Persulfate entfärbt; Alizarin wird in Purpurin, Nitrophenol in Nitrohydrochinon, Salizylsäure in Hydrochinon oder Brenzkatechinkarbonsäure übergeführt (Elbs[1676])). Anilinsulfat gibt in saurer Lösung Anilinschwarz, in alkalischer Lösung Azobenzol, Phenylchinondiimid und in neutraler Lösung einen orangebraunen Niederschlag, der sich in HCl gelb, in der Wärme violett löst (Reaktion auf Persulfate; Caro[1617])).

Über die Analyse von Persulfaten siehe bei Sulfopersäure, S. 511.

Formel und Konstitution.

Die Zusammensetzung der Persulfate wird durch die Formel RSO_4 wie durch $R_2S_2O_8$ wiedergegeben. Marshall[1673c] entschied nach Leitfähigkeitsmessungen für die erste; doch zeigten alsbald Löwenherz[1682] und später Bredig[1683] und Möller[1684], daß sowohl die Gefrierpunkte von Kalium- und Ammoniumpersulfatlösungen wie auch die Änderungen des Leitvermögens für einen in drei Ionen zerfallenden Elektrolyten, also für die Formel $H_2S_2O_8$ sprechen. Nur mit dieser verträglich sind auch die Bildung der Perschwefelsäure aus H_2SO_4 und H_2O_2 sowie besonders die Wechselbeziehungen zur Sulfopersäure. Die Synthese der letzten aus H_2O_2 und Chlorsulfonsäure und ihre Umwandlung durch weitere Chlorsulfonsäure in Perschwefelsäure (D'Ans, Friederich[1664]), sowie schließlich die Kinetik des Zerfalls lassen es sicher erscheinen, daß $H_2S_2O_8$ als ein Abkömmling des Wasserstoffperoxydes

$$\begin{array}{l} O-SO_2-OH \\ | \\ O-SO_2-OH \end{array}$$

zu betrachten ist.

Verwendung.

Persulfate haben wegen ihrer starken Oxydationswirkungen bereits vielfach Anwendung gefunden, z. B. als Bleichmittel in der Weberei und Färberei, ganz besonders aber in der Seifenfabrikation; sie bilden ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung von Wasserstoffperoxyd, das durch Destillation mit H_2SO_4 im Vakuum zu gewinnen ist. Sie dienen ferner als „Abschwächer" in der photographischen Technik. Weit verbreitet ist ihre Benutzung in der Analyse, z. B. zur Umwandlung von $Ce^{\cdots}$ in Ce^{IV}, das leicht maßanalytisch zu bestimmen ist, zur Trennung von Cr und Mn in saurer Lösung, wobei Cr als CrO_4'' in Lösung geht, während MnO_2 gefällt wird, usw.

Sulfomonopersäure, H_2SO_5.

(A. Schulze.)

Darstellung.

Für die Gewinnung von Sulfomonopersäure kennt man vier Wege:

1. Elektrolyse starker Schwefelsäure;
2. Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfate;
3. Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure;
4. Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Chlorsulfonsäure.

Praktisch bedeutungslos, aber interessant ist die von Fichter und Humpert[1687a] beobachtete Bildung von H_2SO_5 beim Einleiten von Fluor in Bisulfatlösungen.

1. Bei der Elektrolyse von mäßig konzentrierter Schwefelsäure — etwa mit dem spezifischen Gewicht 1,4 — bildet sich an der Anode als primäres Produkt der Elektrolyse Perschwefelsäure, die dann durch das Lösungsmittel Hydrolyse erleidet.

$$2\,HSO_4' + O + H_2O \rightarrow H_2S_2O_8 + 2\,OH'$$
$$HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2OH + H_2O \rightarrow HO \cdot SO_2OOH + H_2SO_4$$

(Baeyer und Villiger[1652]), Elbs, Schönherr[1648, 1649])). Bei größerer Konzentration der Schwefelsäure geht die Umwandlung in Sulfomonopersäure bereits während der Elektrolyse vor sich, worauf sich alsbald eine weitere Spaltung der Sulfomonopersäure in Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd anschließt (Baeyer u. Villiger[1652]), Verein. Chem. Werke[1650])); vgl. hierzu Nr. 3.

2. Zur Darstellung der Sulfomonopersäure aus Persulfaten verreibt man ein Persulfat, z. B. das Kaliumsalz (20 g), mit konzentrierter Schwefelsäure (80 g) in der Kälte, läßt eine Zeitlang (10′) stehen, gießt auf Eis und verdünnt dann. Die Geschwindigkeit der Umwandlung der zunächst freigemachten Perschwefelsäure in Sulfomonopersäure hängt vor allem von der Konzentration ab (Caro[1647]), B. A. S. F.[1651]), Baeyer und Villiger[1652])). Die Kinetik der Umwandlung von Perschwefelsäure in Sulfomonopersäure in Schwefelsäure verschiedener Konzentration ist von Palme[1856]) untersucht worden.

Sie erwies sich als eine monomolekulare Reaktion. Die nähere Besprechung dieser Untersuchung findet sich unter Perschwefelsäure, S. 502.

3. Die Darstellung von Sulfomonopersäure aus Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure erfolgt nach Baeyer und Villiger[1653]) durch Versetzen von 5 proz. Wasserstoffperoxyd mit dem fünffachen Gewicht kaltgehaltener konzentrierter Schwefelsäure nach der Gleichung

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \rightleftarrows HO \cdot SO_2 \cdot OOH + H_2O.$$

Dieser Vorgang ist umkehrbar, und deswegen konnte es Ahrle[1857]) auch nicht gelingen, aus konzentrierter Schwefelsäure (oder Schwefeltrioxyd) und 100 proz. Wasserstoffperoxyd reine Sulfomonopersäure zu gewinnen. In günstigen Fällen erhielt er Gemische, die 80—85 Proz. H_2SO_5 enthielten. Ahrle hat auch die beim Mischen von konzentrierter Schwefelsäure und 30—100 proz. Lösungen von Wasserstoffperoxyd entstehenden Gleichgewichte untersucht und als Konstante des Gleichgewichtes

$$K = \frac{[H_2O_2]\,[H_2SO_4]}{[H_2SO_5]\,[H_2O]} = 0{,}315$$

ermittelt. Diese Zahl ist allerdings nur ein Mittelwert aus ziemlich schwankenden Einzelwerten. Sie bedeutet, daß bei Anwendung möglichst konzentrierter Reagentien etwa $^2/_3$ davon in H_2SO_5 übergeführt werden.

4. Auf den bisher beschriebenen Wegen ist es nur möglich, Lösungen von Sulfomonopersäure zu gewinnen. Dagegen führt das folgende Verfahren zur festen Säure.

Gutgekühlte reine Chlorsulfonsäure ($Cl \cdot SO_2 \cdot OH$) wird allmählich mit der berechneten Menge 100 proz. Wasserstoffperoxyd versetzt. (Es schadet auch nichts, wenn das Wasserstoffperoxyd einige Prozente Wasser enthält.) Es entwickelt sich anfänglich lebhaft Salzsäure, die jedoch nicht zu Chlor oxydiert wird. Die noch gelöste Salzsäure wird durch Auspumpen des Reaktionsgefäßes abgesaugt. Beim Stehen kristallisiert die Reaktionsmasse entweder freiwillig oder durch Impfung oder starke Kühlung. Nach etwa zwölf Stunden werden die Kristalle durch Schleudern von der Lauge getrennt. (D'Ans und Friederich[1658c])).

Eigenschaften.

Sulfomonopersäure kristallisiert ausgezeichnet, oft in zentimeterlangen Kristallen, die hygroskopisch sind. Bei 45° schmilzt sie unter schwacher Zer-

setzung. Durch vorsichtiges Umschmelzen und erneutes Abschleudern läßt sie sich reinigen. Sie ist umso haltbarer, je reiner sie ist. Daher kommt es, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit sich allmählich steigert; in einem Präparat von 80 Proz. geht die Zersetzung sehr rasch vor sich. Für die Geschwindigkeit der Umwandlung diene als Anhalt, daß Proben von Sulfomonopersäure nach vier Wochen noch 90 Proz. H_2SO_5 enthielten. Reines Paraffin wird von Sulfomonopersäure nicht angegriffen, dagegen verpufft sie mit Anilin, Benzol, Phenol usw. Sie löst sich in Alkohol und Äther, sowie auch in Eisessig und Essigsäureanhydrid. Bei ihrer Zersetzung bilden sich erhebliche Mengen von Ozon([1658c]).

Die nach dem Verfahren 1—3 dargestellten Lösungen von Sulfomonopersäure enthalten alle viel freie Schwefelsäure; eine von dieser freie, aber phosphorsäurehaltige Lösung erhält man, wenn man die schwefelsauren Lösungen mit Bariumphosphat behandelt und das gebildete Bariumsulfat abfiltriert.

Sulfomonopersäure ist nach D'Ans und Friederich [1658c]) als eine starke einbasische Säure zu betrachten (s. unten Konstitution), die in wässeriger Lösung fast völlig in zwei Ionen dissoziiert, wie aus Gefrierpunktbestimmungen hervorgeht, die ein Molekulargewicht von 55 ergaben, während $\frac{1}{2}\ H_2SO_5 = 57$ ist.

In wässeriger, wie auch in schwefelsaurer Lösung erleidet Sulfomonopersäure eine langsam verlaufende Hydrolyse nach der Gleichung

$$HO \cdot SO_2 \cdot OOH + HO \cdot H \rightarrow HO \cdot SO_2 \cdot OH + HOOH,$$

die durch größere Konzentration der Schwefelsäure beschleunigt wird. Lösungen mit 8 Proz. H_2SO_4 sind ziemlich beständig und ebenso phosphorsaure Lösungen. Saure Lösungen der Sulfomonopersäure sind beständiger als diejenigen der Perschwefelsäure; neutrale und alkalische Lösungen dagegen sind unbeständiger (Baeyer und Villiger). Diese qualitativen Angaben finden eine wertvolle Ergänzung durch die bereits erwähnte quantitative Untersuchung der Reaktionskinetik des Zerfalles von Sulfomonopersäure durch Palme [1856]), welche zeigte, daß der Zerfall als monomolekulare Reaktion nach der angegebenen Gleichung erfolgt. Palme fand, bei 50° als Konstante des monomolekularen Zerfalles, die unter K verzeichneten Werte, wenn die unter c stehenden Zahlen die Normalität der Lösung an Schwefelsäure bedeuten.

	c = 10,0	7,53	5,00	Mole H_2SO_4/l
Bei 50° C	K = 0,002244	0,000760	0,000262.	

Nähere Angaben über die Palmesche Arbeit finden sich unter Perschwefelsäure, S. 502.

In Gegenwart von kolloidalem Platin zerfällt die Lösung von Sulfomonopersäure langsam unter Entwicklung von Sauerstoff (Price[1658e]), Ahrle [1857])). Nach D'Ans und Friederich [1658c]) ist dieser Zerfall nicht sehr bedeutend. Wasserstoffperoxyd wirkt nach Price, sowie Price und Friend [1658e]) und [1658f]) in Gegenwart von Platin reduzierend nach der Gleichung

$$H_2SO_5 + H_2O_2 = H_2SO_4 + H_2O + 2\,O.$$

Nach Palme tritt diese Reaktion auch ohne Gegenwart von Platin ein. Durch verdünnte Lösungen von Sulfomonopersäure wird Titansäure nicht gefärbt (Baeyer und Villiger); wohl aber erhält sie nach Bach [1658]) die für

Wasserstoffperoxyd charakteristische Gelbfärbung durch die Gemische von Persulfat mit konzentrierter Schwefelsäure.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten der Sulfomonopersäurelösungen gegen Kaliumjodid; selbst in großer Verdünnung wird augenblicklich Jod freigemacht, während diese Reaktion durch Perschwefelsäure sehr viel langsamer und durch Wasserstoffperoxyd nur in verschwindendem Maße eintritt. Auf diese Unterschiede läßt sich ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung der Sulfomonopersäure allein oder in Gegenwart von Perschwefelsäure und Wasserstoffperoxyd gründen, indem man einfach bei starker Verdünnung des Lösungsgemisches das aus Jodkalium freigemachte Jod mit Thiosulfat titriert und gegebenenfalls für die durch Perschwefelsäure freigemachte Jodmenge eine kleine Korrektur anbringt (Palme[1856]).

In konzentrierter Form oxydiert Sulfomonopersäure sowohl Brom- wie Chlorwasserstoffsäure und auch die entsprechenden Gase, wenn auch weniger heftig. Fluorwasserstoff dagegen wird nicht angegriffen (Wedekind[1658d]).

Die Einwirkung von Permanganat auf Sulfomonopersäure wurde zuerst von Bach[1658] untersucht, aber nicht richtig gedeutet; er fand bei der Einwirkung von Permanganat auf ein Gemisch von 15 ccm Wasserstoffperoxyd (2,69 Proz.) mit 30 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welches Sulfomonopersäure enthält, daß mehr Sauerstoff entwickelt wird, als der doppelten aus dem Permanganat verfügbaren Menge entspricht, und schloß daraus, daß in der Sulfomonopersäure Wasserstofftetroxyd enthalten ist. Baeyer und Villiger[1658b] konnten nun in der Tat bestätigen, daß viel mehr Sauerstoff entwickelt wird, als einer Reaktion zwischen dem Permanganat und dem Wasserstoffperoxyd der Sulfomonopersäure entspricht; sie führen diesen Überschuß aber darauf zurück, daß Sulfomonopersäure in Gegenwart von Manganisulfat (das aus $MnSO_4$ durch H_2SO_5 oder $KMnO_4$ entsteht) recht energisch unter Sauerstoffentwicklung zersetzt wird. Nach Baeyer und Villiger[1658b] wird reine, von Wasserstoffperoxyd freie Sulfomonopersäure in wässeriger Lösung von Permanganat nur ganz langsam angegriffen — vielleicht in dem Maße, wie Abspaltung von H_2O_2 stattfindet — und erst, wenn zunehmende Mengen von Manganisulfat gebildet sind, verläuft die Sauerstoffentwicklung lebhafter. Je höher die Temperatur ist, um so größer ist die Menge des überschüssig entwickelten Sauerstoffes. Ganz befriedigend ist diese Erklärung auch nicht, weil bei der katalytischen Zersetzung von H_2SO_5 kein H_2O_2 entsteht, trotzdem aber allmählich das gesamte Permanganat zersetzt wird. Überdies hat Bach([1658] S. 3111) festgestellt, daß Lösungen von H_2SO_5 in konz. Schwefelsäure mit ebensolchen von Permanganat unter Entfärbung in Reaktion treten, wobei gleichfalls mehr Sauerstoff entwickelt wird als einer Reaktion zwischen MnO_4'' und H_2O_2 entspricht. (Vgl. auch „Höhere Perschwefelsäuren" S. 511.) Man geht wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure auf Permanganat ein Teil der ersten langsam wie H_2O_2 reagiert, ein Teil aber auch katalytisch zersetzt wird. Ein Lösungsgemisch von Sulfomonopersäure und Permanganat ist nach Baeyer und Villiger[1658b] ein außerordentlich starkes Oxydationsmittel, das zu mancherlei charakteristischen Reaktionen mit organischen Stoffen verwendet werden kann; so wird es z. B. beim Schütteln mit Benzin erst nach einigen Minuten, mit Benzol aber sofort entfärbt, während Hexamethylen eine Mittelstellung einnimmt.

Sehr charakteristisch ist das Verhalten von Sulfomonopersäure zu Anilin, das zu Nitrosobenzol oxydiert wird, während Jodbenzol in Jodobenzol um-

gewandelt wird ([1658a]). Aceton wird durch Caros Reagenz in Acetonperoxyd ($C_3H_6O_2$) übergeführt [1653]).

Konstitution.

Über Zusammensetzung und Konstitution der Sulfomonopersäure war man lange Zeit im Unklaren. Zunächst hatten Baeyer und Villiger [1652, 1653]) gefunden, daß die Carosche Säure auf ein Atom Schwefel ein Atom aktiven Sauerstoffs enthält, woraus sie die Formel H_2SO_5 oder $SO_2\begin{matrix}\diagup OOH \\ \diagdown OH\end{matrix}$ ableiteten.

Armstrong und Lowry [1654]) wiesen darauf hin, daß der Befund von Baeyer und Villiger auch mit der Anhydridformel $H_2S_2O_9$ ($= 2\,H_2SO_5 - H_2O$) verträglich sei und glaubten, diese nach dem Zerfall des neutralen Kalciumsalzes ($CaS_2O_9 + H_2O = CaSO_4 + H_2SO_4 + 2\,O$) vorziehen zu müssen, was aber nicht zutreffend ist. Mugdan [1655]) schloß sich der Anhydridformel $H_2S_2O_9$ an auf Grund der Tatsache, daß bei Zusatz von Kaliumjodid zu Sulfomonopersäurelösungen für jedes freigemachte Atom Jod je ein Säureäquivalent verschwindet; er formulierte den Vorgang zuerst folgendermaßen: $H_2S_2O_9 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + 4\,J + H_2O$, erklärte aber bald, daß auch die Gleichung $H_2SO_5 + 2\,KJ = K_2SO_4 + 2\,J + H_2O$ den Vorgang richtig wiedergibt, wenn man H_2SO_5 als einbasisch*) ansieht. Übrigens stimmt auch die von Mugdan untersuchte Kinetik des Zerfalls von Perschwefelsäure zu der Formel H_2SO_5. Für diese hat sich auch Ahrle [1857]) entschieden auf Grund seiner Versuche über die Kinetik der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure, die durch die Formel

$$H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow H_2SO_5 + H_2O$$

dargestellt werden kann.

Willstätter und Hauenstein [1656]) haben nun den Nachweis erbracht, daß sich die Formel von Baeyer und Villiger eindeutig bei der Acylierung der Sulfomonopersäure ergibt. Diese läßt sich als halbacyliertes Wasserstoffperoxyd nochmals acylieren. Aus Benzoylchlorid und Sulfopersalzlösung entsteht die Benzoylverbindung, eine einbasische Säure, die ein beständiges kristallisiertes Kaliumsalz $C_6H_5CO \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK$ bildet. Mit Benzolsulfochlorid entsteht das analoge Salz $C_6H_5SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OK$. Diese beiden Acylderivate sind keine Säuren mehr, sondern gemischte Peroxyde. Die geringe Reaktionsfähigkeit der zweifach substituierten Wasserstoffperoxyde (nach Baeyer und Villiger) trifft für die Benzoylverbindung zu, welche sich gegen Kaliumjodid genau wie ein Persulfat verhält. Die Benzolsulfoverbindung hingegen nähert sich erheblich der Sulfomonopersäure, offenbar weil sie leicht hydrolytisch gespalten wird. Sie scheidet aus nicht allzu verdünnten Lösungen von Jodkalium sofort Jod aus. In alkalischer Lösung zerfällt die Benzoylverbindung quantitativ in Carosches Salz und Benzoat:

$$C_6H_5CO \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O = C_6H_5CO_2H + HO \cdot SO_2 \cdot OOH;$$

in saurer Lösung erfolgt der Zerfall unter Bildung von Benzopersäure:

$$C_6H_5CO \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot OH + H_2SO_4.$$

*) Ahrle [1857]) gibt an, daß sich H_2SO_5 mit NaOH einbasisch, mit $Ba(OH)_2$ aber zweibasisch titriert, weil im letzten Fall Zersetzung eintritt.

Da die Sulfomonopersäure bei der Acylierung auf ein Atom Schwefel ein Acyl aufgenommen hat, so könnte den Derivaten entweder die Formel $(Acyl)HSO_5$ oder $(Acyl)_2S_2O_9$ zukommen. Nun ist aber die Benzoyl- oder Benzolsulfoverbindung nur nach der ersten Formel eine Säure, so daß also die Carosche Säure, wie Baeyer und Villiger angenommen haben, Sulfomonopersäure, H_2SO_5 ist. Diese Folgerung findet eine schlagende Bestätigung in der Synthese der reinen Sulfomonopersäure aus Chlorsulfonsäure und Wasserstoffperoxyd nach D'Ans und Friederich (siehe oben), bei der die Bildung der Anhydrosäure $H_2S_2O_9$ ausgeschlossen erscheint.

In der unverdünnten Caroschen Säure, d. h. in der Lösung eines Persulfates in konzentrierter Schwefelsäure nahm Bach[1658]) primär die Bildung einer kondensierten Perschwefelsäure $(HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH)_3$ an, die sich dann in Trisulfotripersäure $(HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot OH)_3$ umwandelt; diese soll einen ozonartigen Sauerstoff-Dreiring enthalten, dessen Gegenwart die Tatsache erklären soll, daß derartige Lösungen mit Permanganat in konz. Schwefelsäure mehr Sauerstoff entwickeln, als bei der Reaktion zwischen Mn_2O_7 und H_2O_2 auftreten würde. Auch die Bildung von Ozon bei der katalytischen Zersetzung einer Lösung des Kaliumsalzes der Caroschen Säure zieht Bach zur Stütze seiner Auffassung herbei. (Vgl. Verhalten von H_2SO_5 zu Permanganat.) Armstrong und Robertson[1657]) vermuten in dem unverdünnten Caroschen Reagenz die Existenz von $H_2O_2 \cdot 4\,SO_3$, die bei Verdünnung mit Wasser in $H_2O_2 \cdot 3\,SO_3$, $H_2O_2 \cdot 2\,SO_3$ und schließlich $H_2O_2 \cdot SO_3$ umgewandelt wird. Über die sauerstoffreicheren Oxyde des Schwefels vgl. S_2O_7 (S. 496).

Salze der Sulfomonopersäure sind bisher nur in unreiner Form von D'Ans und Friederich[1658c]) erhalten worden. Das Ammoniumsalz stellten sie dar durch Zusatz der kristallisierten Säure zu einem Gemisch von Ammoniumkarbonat mit wenig Wasser und Eindampfen der neutralen Lösung im Vakuum. Es fand dabei Sauerstoffentwicklung statt und das entstehende Produkt hatte nur etwa 50 Proz. NH_4HSO_5. Auch durch Umsetzung von Sulfomonopersäure mit Ammoniumhalogeniden konnte kein reineres Salz erhalten werden.

Das Kaliumsalz wurde erhalten durch Vermischen einer ätherischen Lösung der Säure mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung als flockiger Niederschlag, der nur etwa 50 Proz. der unzersetzten Verbindung enthielt. Bei der Umsetzung von $ClSO_2OK$ mit H_2O_2 entsteht das Kaliumsalz gleichfalls, ließ sich aber nicht aus der sirupartigen Lösung isolieren.

Aniliniumsalz der Sulfomonopersäure erhält man beim Vermischen der ätherischen Lösungen von Anilin und der Säure als weißen Niederschlag, der sich an der Luft erst grün, dann schwarz färbt; im besten Falle enthielt das Präparat etwa 89 Proz. des reinen Salzes. Salze anderer Amine können in entsprechender Weise gewonnen werden.

Lösungen von Salzen der Sulfomonopersäure erhält man durch vorsichtige Neutralisation mit Basen. Eine derartige Salzlösung entwickelt bei Zusatz von Katalysatoren (MnO_2, Ag_2O, PbO_2 usw.) ozonhaltigen Sauerstoff (Bamberger[1658a])).

Analytisches.

Perschwefelsäure und Sulfopersäure zeigen in ihren Reaktionen viele Übereinstimmung; sie werden beide weder von $Ba^{\cdot\cdot}$ noch von $Pb^{\cdot\cdot}$ gefällt.

Beide sind sehr starke Oxydationsmittel, aber in ihrer Wirkung doch bisweilen verschieden. Für H_2SO_5 allein charakteristisch ist ihr Vermögen, primäre aromatische Amine in Nitroso- und später in Nitroverbindungen überzuführen, also etwa Anilin- zu Nitroso- und Nitrobenzol zu oxydieren. Die für $H_2S_2O_8$ charakteristische Reaktion mit neutraler Anilinlösung sowie die Bildung von Anilinschwarz (S. 505) bleibt bei H_2SO_5 aus.

Während SO_5'' aus KJ auch in sehr verdünnter Lösung sofort Jod ausscheidet, tritt diese Reaktion bei S_2O_8'' nur sehr langsam ein; H_2O_2 zeigt eine mittlere Reaktionsgeschwindigkeit. Von H_2O_2 unterscheiden sich SO_5'' und S_2O_8'' außerdem dadurch, daß sie weder $KMnO_4$ entfärben noch mit Titansalzen eine Gelbfärbung liefern.

Die quantitative Bestimmung von H_2SO_5 — wenn sie allein vorhanden ist — erfolgt maßanalytisch durch Messung des aus KJ ausgeschiedenen Jodes mit Thiosulfat. — Zur quantitativen Bestimmung von $H_2S_2O_8$ und ihren Salzen kann man diese Stoffe z. B. durch längeres Kochen ihrer Lösungen zersetzen und dann die entstandene Schwefelsäure gewichtsanalytisch oder acidimetrisch bestimmen. Sehr zufriedenstellend soll das von verschiedenen Seiten empfohlene und von Le Blanc und Eckardt[1685]) genau beschriebene Verfahren arbeiten, wonach die Persulfatlösung mit einem Überschuß von Ferrosulfat versetzt und der Überschuß mit $KMnO_4$ zurückgemessen wird. Kempf[1686]) benutzte als Reduktionsmittel Oxalsäure in Gegenwart von Ag_2SO_4 und Knecht und Hibbert[1687]) führten die Bestimmung von $H_2S_2O_8$ mit $TiCl_3$ aus.

Ein Verfahren zur Bestimmung von H_2O_2, H_2SO_5 und $H_2S_2O_8$ nebeneinander ist von Palme[1677a]) ausgearbeitet worden; er bestimmt in einem Teil der zu untersuchenden Lösung das von der H_2SO_5 aus KJ ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat; in einem anderen Teile wird nach KJ-Zusatz H_2SO_5 und H_2O_2 gemeinsam durch Schwefligsäure titriert, dann wird in einem dritten Teile der Lösung H_2O_2 und H_2SO_5 durch SO_2 zerstört und $H_2S_2O_8$ mit Ferrosulfat und Permanganat bestimmt.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3.

Nachdem Buchholz[1815]) beim Destillieren von rauchendem „Vitriolöl" mit Schwefel eine blaue Flüssigkeit beobachtet hatte, fand Vogel[1816]), daß bei der Einwirkung von Schwefel auf Schwefeltrioxyd — je nach dem Mengenverhältnis — entweder eine blaue oder braune Flüssigkeit oder ein blaugrüner fester Stoff gebildet wird; er nahm das Bestehen mehrerer bestimmter Verbindungen an, die allerdings sehr unbeständig waren, wie auch Schweigger[1817]) bestätigte. Wach[1819]) versuchte über die Zusammensetzung der verschieden gefärbten Stoffe Aufschluß zu erhalten und stellte fest, daß der auf eine bestimmte Menge Schwefeltrioxyd entfallende Schwefelgehalt in der Reihe blau-grün-braun steigt. Auch Fischer[1821]) und Rose[1822]) nahmen an, daß in der blauen Flüssigkeit aus Schwefel und Schwefeltrioxyd eine bestimmte Verbindung dieser Stoffe enthalten wäre, wogegen Berzelius[1818]) die Auffassung vertrat, daß es sich hier nicht um ein neues Oxyd des Schwefels, sondern um eine Lösung von Schwefel in Schwefeltrioxyd handele; dieser Ansicht schloß sich auch Stein[1820]) an.

Eine eingehende Untersuchung über das Verhalten von Schwefel zu Schwefeltrioxyd ist von Weber[1823]) ausgeführt worden, er konnte die Zusammensetzung der blauen Verbindung analytisch zu S_2O_3 bestimmen. Trotz dieser Tatsache, die in den chemischen Handbüchern (Gmelin-Kraut, Graham-Otto) zutreffend wiedergegeben ist, hat die Berzelius-Steinsche Auffassung gerade in neuerer Zeit weite Verbreitung gefunden. Man bezweifelte das Bestehen einer bestimmten Verbindung S_2O_3 und betrachtete die blauen (braunen) Flüssigkeiten als kolloidale Lösungen von Schwefel in Schwefeltrioxyd (Ephraim, Anorganische Chemie, K. A. Hofmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie). Nachdem neuerdings Vogel und Partington[1825]) die Ergebnisse von Weber vollauf bestätigt haben, erscheinen die Zweifel an der Existenz von Schwefelsesquioxyd unbegründet, wie die weiter angeführten Tatsachen zeigen.

Zur Darstellung von Schwefelsesquioxyd, (Weber[1823]), Vogel und Partington[1825])) verwendet man gutgereinigten und getrockneten feingepulverten Schwefel und mehrfach destilliertes, von H_2SO_4 völlig freies Schwefeltrioxyd. Die Reaktion läßt man am besten in einem durch Glasstopfen verschließbaren Gefäß verlaufen, das entlüftet werden kann. Der Schwefel wird in kleinen Anteilen in das Schwefeltrioxyd unter Schütteln eingetragen, wobei man zweckmäßig auf 15° kühlt. Er zerfließt zu blauen Tröpfchen, die untersinken und alsbald erstarren. Nach Vogel und Partington[1825]) kann man auch den Schwefel (1 Gramm) durch Übergießen mit Schwefeltrioxyd (15 ccm) in Schwefelsesquioxyd umwandeln. Wenn die Reaktion beendet ist, wird überschüssiges Schwefeltrioxyd — das nur schwachblau gefärbt ist — abgegossen und das noch anhaftende durch gelindes Erwärmen (im Vakuum) vertrieben.

Schwefelsesquioxyd bildet blaue bis blaugrüne, strahlig kristallinische (malachitähnliche) Krusten. Auch unter Feuchtigkeitausschluß ist es nur kurze Zeit haltbar, am besten in sauerstofffreier Atmosphäre von sehr geringem Druck. Es zerfällt von selbst in Schwefel und Schwefeldioxyd, und diese Zersetzung wird durch Kühlung in flüssiger Luft nicht aufgehalten, durch Erwärmung aber gesteigert. Es ist sehr hygroskopisch und hinterläßt bei Zersetzung an der Luft feuchten Schwefel. In ganz reinem Schwefeltrioxyd ist S_2O_3 kaum löslich, sobald aber mehr oder weniger H_2SO_4 vorhanden ist, löst es sich mit tiefblauer Farbe, ebenso in Oleum. Von $POCl_3$ — in dem sein Molekelgewicht bestimmt werden sollte — wird es völlig zersetzt. Mit Äther gibt es in heftiger Reaktion unter Abscheidung von Schwefel eine gelbe Lösung; ähnlich verhält es sich gegen absoluten Alkohol.

Mit Wasser bildet Schwefelsesquioxyd unter Zischen eine durch Schwefelabscheidung getrübte gelbe Lösung, die viel Schwefelsäure und Trithionsäure neben wenig Penthathionsäure (und Tetrathionsäure?) sowie schweflige Säure (und Sulfoxylsäure?) enthält. Vogel und Partington[1825]), denen wir diese Angaben verdanken, nehmen folgende Reaktionen an;

1. $S_2O_3 \rightarrow SO + SO_2$ 2. $5\,SO + H_2O \rightarrow H_2S_5O_6$
3. $SO + H_2O \rightarrow H_2SO_2$ 4. $SO + 2\,SO_2 + H_2O \rightarrow H_2S_3O_6$.

Allerdings konnte das vermutete SO als solches nicht nachgewiesen werden.

Seiner Formel nach ist S_2O_3 das Anhydrid der hyposchwefligen Säure, $H_2S_2O_4$; doch haben sich keinerlei experimentelle Beweise für den Zusammenhang beider Verbindungen finden lassen. Dagegen bestehen Beziehungen, — wie schon Gleichung 3 zeigt — zur Sulfoxylsäure. Mit absolut alko-

holischen Natriumäthylatlösungen bildet S_2O_3 unter heftiger Reaktion eine gelbbraune Lösung, aus der durch Ansäuern mit H_2SO_4 Natrium-Äthylsulfoxylat, $NaC_2H_5SO_2$ und Na_2SO_2 zu erhalten waren; Näheres hierüber siehe bei Sulfoxylsäure (S. 332).

Während Schwefel mit ganz trockenem SO_3 zu S_2O_3 zusammentritt, sich aber nicht auflöst, findet die Bildung einer tiefblauen Lösung statt, sobald Feuchtigkeit zutritt, also H_2SO_4 in der Flüssigkeit vorhanden ist; daher löst sich Schwefel auch in SO_3-reichem Oleum mit blauer Farbe; wird diese blaue Lösung von S_2O_3 in SO_3 (und wenig H_2SO_4) mit steigenden Mengen Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich grün und später braun, wobei die grüne Farbe vielleicht nur als Mischfarbe der blauen und braunen Flüssigkeit zu betrachten ist.

Vogel und Partington[1825]) haben nun gezeigt, daß der Tyndalleffekt in den blauen Lösungen nicht auftritt, wohl aber in zunehmendem Maße in den grünen und braunen Lösungen.

Die erste ist demnach eine molekulare Lösung von S_2O_3 in Oleum, die letzten enthalten neben molekular gelöstem S_2O_3 auch kolloidalen Schwefel; wird die blaue Lösung mit viel Schwefelsäure vermischt, so tritt sogar sichtbare Abscheidung von Schwefel ein. Übereinstimmend hiermit ergaben auch kryoskopische und optische Untersuchungen von Wo. Ostwald und R. Auerbach[1825a]), daß die blauen Lösungen des Schwefels in $H_2S_2O_7$ molekulardispers sind, bei steigendem Wassergehalt aber in Kolloidlösungen zunehmender Teilchengröße übergehen. Die Gefrierpunktserniedrigung der $H_2S_2O_7$ durch Schwefel führt zu der Molekulargröße S_2, und deswegen nimmt Auerbach[1825b]) im Gegensatz zu Vogel und Partington in den blauen Lösungen kein S_2O_3 an; es bleibt also noch ein Widerspruch aufzuklären.

Die blaue Lösung von Schwefel in Oleum hat gelegentlich auch in der Farbstoffindustrie Verwendung gefunden [1824]).

Die oben kurz erwähnten älteren Beobachtungen von Vogel[1816]) und Wach[1819]) über die grünen und braunen Produkte aus Schwefel und SO_3 brauchen nach den letzten Darlegungen nicht im einzelnen wiedergegeben zu werden, besonders auch, weil die verwendeten Stoffe nach unserer Auffassung nicht ausreichend definiert waren.

Thioschwefelsäure und Thiosulfate.

(A. Schulze.)

Geschichtliches. Die Thioschwefelsäure, die vielfach auch „Unterschweflige Säure" (früher „Dithionige Säure") genannt wird, ist in ihren Salzen (Thiosulfate oder Hyposulfite) seit langem bekannt. Chaussier erhielt zuerst das Natriumsalz dieser Säure im Jahre 1799 bei der Darstellung von Soda durch Glühen von Natriumsulfat mit Kohle; Vauquelin hat das Salz näher untersucht und Gay Lussac[1731a]) nannte die darin enthaltene Säure „acide hyposulfureux" und betrachtete diese als eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels als SO_2. Wagner[1732]) schlug dann den Namen „Thioschwefelsäure" vor, während er als „Unterschweflige Säure" die von Schützenberger entdeckte „Hydroschweflige Säure", deren Zusammensetzung später als $H_2S_2O_4$ erkannt wurde, bezeichnete. Entsprechend der früheren

Auffassung als niederes Oxyd des Schwefels wurde die Thioschwefelsäure auch „Schwefeloxyd“ genannt, doch ist ihr hypothetisches Anhydrid S_2O_2 nicht bekannt; Spring[1733]) glaubte, daß es in der blauen Flüssigkeit (s. S. 512) enthalten sei, die man beim Auflösen von Schwefel in SO_3 erhält.

Die „Deutsche Nomenklaturkommission[1733a]) hat sich für die oben angegebene Wagnersche Bezeichnungsweise entschieden; $H_2S_2O_3$ wird also als Thioschwefelsäure, ihre Salze werden als Thiosulfate bezeichnet.

Bildung und Zerfall der Thioschwefelsäure.

Ähnlich wie das Ion SO_3'' leicht Sauerstoff aufnimmt und in SO_4'' übergeht, vermag es unter Aufnahme von Schwefel in S_2O_3'', das Ion der Thioschwefelsäure, überzugehen, welches aber in Gegenwart von Wasserstoffionen schnell zerfällt.

Läßt man auf Thiosulfate oder ihre Lösungen Säuren einwirken, so bildet sich zuerst freie Thioschwefelsäure, die sich aber meist sehr schnell zersetzt, vorwiegend nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S \rightarrow H_2O + SO_2 + S. \qquad (1)$$

Eine andere Auffassung über diesen Zerfall siehe bei Thiosulfaten und Säuren.

Merkwürdigerweise soll eine mit viel rauchender Salzsäure versetzte Thiosulfatlösung nach Gil und Beato[1860]) verhältnismäßig beständig sein; dieselben Autoren beschreiben auch eine alkoholische Lösung von Thioschwefelsäure, die sie durch Einwirkung von H_2S auf eine Suspension von trockenem Bleithiosulfat in Alkohol und Vertreiben des H_2S durch einen Luftstrom erhalten haben. Diese Lösung zeigt die Reaktionen des S_2O_3''-ions; in einigen Tagen tritt Zerfall ein. (S. Nachtrag.)

Als eine „beständige“ Lösung freier Thioschwefelsäure fasst Debus[1734d]) auch die gelbe Lösung auf, die man erhält, wenn in mit SO_2 gesättigtes Wasser (im Überschuß) ein Thiosulfat eingetragen wird. (Vgl. hierzu Kaliumtrithionat und Polythionate S. 550).

Während die Abscheidung von Schwefel und die Entwicklung von SO_2 durch Säuren nach der oben angegebenen Gleichung (1) bei konzentrierten Thiosulfatlösungen sofort eintritt, bleiben diese in verdünntem Zustande nach Säurezusatz zunächst klar und erst nach einiger Zeit tritt Trübung durch abgeschiedenen Schwefel*) ein. Man schloß daraus, daß die Thioschwefelsäure eine gewisse Zeit beständig sei, und daß die Schwefelabscheidung den Beginn der Zersetzung anzeige; tatsächlich liegen die Verhältnisse so, daß die Zersetzung der freien Thioschwefelsäure langsam erfolgt und daß der frei gemachte Schwefel zuerst in kolloider Lösung bleibt und sich erst allmählich „ausflockt“.

Die erste quantitative Untersuchung über den Verlauf dieser Reaktion rührt von Landolt[1735]) her; er beobachtete die Zeiten bis zum Eintritt der Trübung nach Vermischen von Thiosulfat- und Säurelösung und kam dabei zu dem Ergebnis, daß 1. die Natur der zur Zersetzung angewandten Säure keinen Einfluß ausübt, daß 2. auch ein Überschuß von Natriumthiosulfat oder von der Säure die Zeitdauer nicht beeinflußte, und daß 3. diese auch unabhängig von der absoluten Menge der angewandten Flüssigkeiten war.

*) Über die Form des Schwefels s. [1739]).

Landolt fand, daß die „Existenzdauer" der Thioschwefelsäure in ihren wässerigen Lösungen bei konstanter Temperatur genau der auf ein Gewichtsteil $H_2S_2O_3$ vorhandenen Anzahl Gewichtsteile Wasser proportional ist. Ferner tritt bei jeder der angewandten Mischungen die Zersetzung auch rascher ein, je höher die Temperatur ist (vgl. auch [1736])). Diese Feststellungen haben heute nur noch historisches Interesse.

Vom Standpunkte der Dissoziationstheorie hat dann v. Öttingen[1737a]) diese Reaktion eingehend untersucht. Er stellte fest, daß die bis zur Trübung verlaufende Zeit in logarithmischer Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der zugesetzten Säure steht, und im Gegensatz zu Landolt fand er, daß die Natur der zugesetzten Säure nicht ohne Einfluß ist, sondern daß die Säuren sich nach ihrem Dissoziationsgrade verschieden verhalten, so daß isohydrische Lösungen dieselben Trübungszeiten zeigen. Der Eintritt der Trübung wird durch Zusatz des SO_3''-ions verzögert. Da die oben angeführte Zersetzungsgleichung (1) die Umkehrung der Bildungsgleichung für die Thiosulfate ist, so war zu vermuten, daß ein Gleichgewicht $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftharpoons HSO_3' + S$ bestehen könnte. Die Versuche zur Feststellung einer solchen umkehrbaren Reaktion mußten aber fehlschlagen, weil bereits früher Chancel und Diacon[1734e]), Vortmann[1734f]) und Colefax[1737d]) darauf hingewiesen hatten, daß der Verlauf der Thioschwefelsäurezersetzung gar nicht glatt nach der zuerst angeführten Gleichung (1) vor sich geht, sondern daß dabei auch die Bildung von Polythionsäuren, $H_2S_3O_6$, $H_2S_4O_6$ und $H_2S_5O_6$ eintritt; v. Öttingen hat bereits erkannt, daß der Gesamtverlauf der Zersetzung von der Wasserstoffionenkonzentration abhängig ist, Riesenfeld und Grünthal[1738]) haben durch quantitative Messungen einen besseren Einblick in die Verhältnisse ermöglicht.

Nach ihnen zerfällt freie Thioschwefelsäure — also ein Gemisch von Natriumthiosulfat mit der äquivalenten Menge Salzsäure — wie allgemein angenommen wird, vorwiegend im Sinne der Umsetzung $H_2S_2O_3 \rightarrow H_2SO_3 + S \rightarrow H_2O + SO_2 + S$; der dabei gebildete Schwefel fällt dann sofort aus. Daneben tritt aber in untergeordneter Menge Penthathionat auf. Die folgende Tabelle läßt den Ablauf der Reaktion erkennen. Sie bezieht sich auf eine Lösung mit 867 Millimolen $Na_2S_2O_3$ und 1734 Millimolen HCl (1 $Na_2S_2O_3$: 2 HCl) im Liter, die in vollkommen gefüllten und verschlossenen Gefäßen bei $22{,}4^0 \pm 0{,}5$ aufgehoben wurde. Unter den einzelnen Ionenarten sind in der Tabelle die nach den Zeiten der ersten Spalte noch vorhandenen oder neu gebildeten Mengen in Millimolen (bei Schwefel in Milliatomen) angeführt.

Stunden	S_2O_3''	SO_3''	S(fest)	S_5O_6''	S_3O_6''	SO_4''
0	867	—	—	—	—	—
4	133,3	517	654	26,6	36,8	0
24	33	661	647	46,7	—	33
4 × 24	33	636	777	36,8	—	33
28 × 24	33	587	807	23,4	—	33

In Lösungen mit 1300 Millimolen Thiosulfat im Liter, die aber auf 1 $Na_2S_2O_3$ nur ein Mol HCl enthielten, verlief der Umsatz unter sonst gleichen Verhältnissen verwickelter, wie die folgende Tabelle erkennen läßt.

Stunden	S_2O_3''	SO_3''	S(fest) Atome	S_5O_6''	S_3O_6''	SO_4''
0	1300	—	—	—	—	—
4	568	278	600	50,5	101	131
24	382	102	660	62	147	83
4 × 24	169	63	750	17,5	55	110
8 × 24	140	38	820	9,5	110	130
28 × 24	86	36	920	19,0	5	310
180 × 24	0	92	1700	9,0	0	710

Die Hauptreaktion ist dieselbe wie oben. Die schweflige Säure wird hier jedoch vorwiegend zu Nebenreaktionen verbraucht. Ein Teil des Schwefels bleibt kolloidal in Lösung, und neben Penta- bildet sich Trithionsäure und in steigendem Maße Schwefelsäure. Dagegen konnte Tetrathionat nie beobachtet werden. (Siehe jedoch S. 550.) Riesenfeld und Grünthal deuten diese Beobachtungen folgendermaßen: SO_2 und S, die sich beim Zerfall von $H_2S_2O_3$ bilden, reagieren miteinander nach der Gleichung:

$$5SO_2 + 5S + 2H_2O \rightarrow 2H_2S_5O_6.$$

(Eine andere Auffassung über die Bildung von S_5O_6'' und besonders über den merkwürdigen Einfluß von As_2O_3 siehe bei Polythionsäuren, S. 550—552.)

S_5O_6'' und SO_3'' reagieren dann nach: $S_5O_6'' + 2SO_3'' \rightarrow S_3O_6'' + 2S_2O_3''$ und S_3O_6'' zerfällt weiter nach: $S_3O_6'' + H_2O \rightarrow SO_4'' + S_2O_3'' + 2H^{\cdot}$; diese Gleichungen erklären das Auftreten und Wiederverschwinden von S_5O_6'' und S_3O_6'', sowie die dauernde Zunahme der SO_4''-Ionen, ferner auch die lange Nachweisbarkeit der S_2O_3''-Ionen, welche immer neu gebildet werden.

Hiernach darf man annehmen, daß unter anderen Bedingungen, wenn SO_2 frei entweicht, die Nebenreaktionen zurücktreten. Bei der durch die letzte Tabelle beschriebenen Reaktion zeigte sich vom zweiten bis zum achtundzwanzigsten Tage eine Gelbfärbung (siehe S. 515 und Trithionat), und während dieser Zeit lieferten die benutzten analytischen Verfahren eine um etwa 40 Proz. geringere Gesamtschwefelmenge als die Lösung tatsächlich enthielt. Eine genaue Nachprüfung der Versuchsdaten führte die Verfasser zu dem Schluß, daß sich vorübergehend eine vom Oxyd S_2O_3 abstammende Schwefelverbindung bildet, die aber völlig wieder zerfällt; über die Natur der aus Thiosulfat und SO_2 entstehenden gelben Lösung wird Näheres bei den Polythionaten, (S. 551) mitgeteilt.

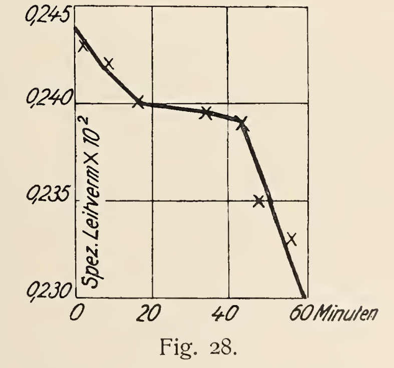


Fig. 28.

Man sieht aus diesen Ergebnissen, daß die Vorgänge beim Zerfall von Thioschwefelsäure viel verwickelter sind als man früher angenommen hatte, und daß sie zu den Umwandlungen in sauren Polythionatlösungen (S. 563 ff.) in enger Beziehung stehen.

Aus der Änderung des Leitvermögens in einem Gemisch von gleichen Raumteilen n/50-Natriumthiosulfatlösung und n/10,5-Essigsäure, die durch obenstehende Zeichnung wiedergegeben wird, schließen Sanyal und Dhar[1867]), daß der Zerfall von Thioschwefelsäure eine längere „Induktionsperiode" besitzt. Ältere Versuche ähnlicher Art liegen von Foussereau[1764]) vor.

Aus optischen Messungen an angesäuerten Thiosulfatlösungen schließen Jablczynski und Warszawska-Rytel[1905]), daß der normale Zerfall der Thioschwefelsäure monomolekular verläuft und durch den abgeschiedenen Schwefel autokatalytisch beschleunigt wird.

Über die Zersetzung von Thiosulfaten siehe auch die Abschnitte „Thiosulfat und Säuren" und „Thiosulfat und Metallsalze" (S. 523 u. 529), sowie „Überführung von Thiosulfat in Polythionate". (S. 549.)

Über die Geschwindigkeit des Zerfalles von Thioschwefelsäure in Gegenwart von überschüssigen $H^{\cdot}$-Ionen bei starker Verdünnung liegen einige Versuche von Holluta und Martini[1865b]) vor; in Lösungen, die 0,001, 0,002 und 0,004 Mole Natriumthiosulfat, sowie einen 25fachen Überschuß von $H^{\cdot}$-Ionen enthielten, fanden sie, daß der Zerfall nach einer Reaktion erster Ordnung mit der kleinen Geschwindigkeitskonstanten von der Größenordnung $K = 0{,}004$ (20^0) vor sich geht.

Über die physikalischen Eigenschaften der Thioschwefelsäurelösungen läßt sich bei ihrer Unbeständigkeit nur auf rechnerischem Wege einiges ermitteln. Aus dem elektrischen Leitvermögen des Natriumsalzes hat Holleman (zitiert bei Jellinek[1721])) die Beweglichkeit von $^1/_2 S_2O_3''$ (25^0) zu 85 r. O. abgeleitet, und weiterhin das äquivalente Leitvermögen (λ) von Thioschwefelsäurelösungen mit $^1/_2 (H_2S_2O_3)$ in v Litern:

v =	32	∞
λ_{25^0} =	292	438
α =	0,667	1,000.

Den in der Tabelle verzeichneten Dissoziationsgrad α hat Jellinek[1721]) berechnet. Dieser schätzt die erste Dissoziationskonstante k_1 ebenso groß wie die der Schwefelsäure ($k_1 = 0{,}45$) und berechnet dann die zweite Dissoziationskonstante k_2 ($HS_2O_3' = H^{\cdot} + S_2O_3''$) zu 0,0104.

Über den Kapillaritätsmodul von S_2O_3'' siehe Valson[1740]).

Thermochemische Daten.

Um die Bildungswärme der Thioschwefelsäure zu bestimmen, ging Thomsen[1741]) von der glatt verlaufenden Oxydation einer Thiosulfatlösung durch Hypochlorit aus:

$$Na_2S_2O_3 \cdot aq + 4\,ClOH \cdot aq = 2\,NaHSO_4 \cdot aq + 4\,HCl \cdot aq + 251{,}6 \text{ kcal.}$$

Hieraus berechnet sich unter Benutzung der Neutralisationswärme

$$(H_2S_2O_3 \cdot aq + 2\,NaOH \cdot aq = Na_2S_2O_3 \cdot aq + 29{,}7 \text{ kcal})$$

und einiger anderer Hilfsdaten (s. auch Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch. II, 1. S. 126) zunächst

$$H_2S_2O_3 \cdot aq + 4\,O = 2\,H_2SO_4 \cdot aq + 216{,}1 \text{ kcal}$$

und die Bildungswärme aus den Elementen

$$2\,[S]_{rh} + {}^3/_2\,(O_2) + (H_2) = H_2S_2O_3 \cdot aq + 137{,}830 \text{ kcal,}$$

sowie

$$2\,[S]_{rh} + (O_2) + aq = H_2S_2O_3 \cdot aq + 69{,}47 \text{ kcal.}$$

Berthelot[1741a]) hat als Grundlage für die Bestimmung der Bildungswärme die Oxydation von Natriumthiosulfat und Bromwasser gewählt:

$$Na_2S_2O_3 \cdot aq + 8\,Br \cdot aq + 5\,H_2O = 2\,H_2SO_4 \cdot aq + 2\,NaBr \cdot aq + 6\,HBr \cdot aq + 150{,}4 \text{ kcal}$$

und berechnete daraus auf verschiedenen Wegen die Bildungswärme

$$2[S]_{rh} + {}^3/_2(O_2) + (H_2) = H_2S_2O_3 \cdot aq + 141{,}7 \text{ kcal},$$

was von Thomsens Zahl ziemlich abweicht. Einzelheiten über die Wege der Berechnung in den Originalwerken und bei Ostwald, Lehrb. II, 1, 126.

Thiosulfate.

Von der zweibasischen Thioschwefelsäure sind saure Salze nicht bekannt, sondern nur die normalen Thiosulfate (Hyposulfite, Unterschwefligsaure Salze). Von ihnen ist das gutkristallisierte und beständige Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ bei weitem das wichtigste, da es auch vielseitige technische Verwendung findet.

Bildung und Darstellung der Thiosulfate.

Die Reaktionen, bei denen in mehr oder weniger großem Umfange Thiosulfat entsteht, sind sehr mannigfaltig und vielfach wenig übersichtlich. Sie lassen sich — wenn man von einigen besonderen Fällen absieht — in zwei Gruppen sondern; in der ersten Gruppe werden SO_2 oder Sulfite durch Aufnahme von Schwefel in Thiosulfate verwandelt, in der zweiten Gruppe werden Schwefel oder Sulfide durch Sauerstoff zu Thiosulfat oxydiert, wobei zuerst vielleicht Sulfit entsteht, das dann erst später durch Schwefel in Thiosulfat übergeht (siehe unten).

1. Bildung und Darstellung von Thiosulfaten aus SO_2 oder Sulfiten.

Wird eine Lösung von Alkalisulfit mit feingepulvertem Schwefel (Schwefelblumen) gekocht, so bildet sich Thiosulfat,

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3,$$

das aus der entstehenden Lösung auskristallisiert.

Ob man die Sulfitlösung aus dem festen Salz herstellt oder durch Einleiten von SO_2 in eine Carbonat- oder Hydroxydlösung oder endlich nach einer älteren Angabe von Walchner[1874]) durch Auflösen einer an der Luft zu Sulfit oxydierten Schmelze von Natriumcarbonat und Schwefel (Natriumpolysulfid), ist natürlich vom chemischen Standpunkte aus gleichgültig und nur durch die vorhandenen Ausgangsmaterialien bedingt.

Von Watson und Rajagopalan[1904]) wurde festgestellt, daß die Reaktion in einer mit 4 Atomen S versetzten Lösung von 1 Mol Na_2SO_3 auf 22 Mole Wasser bei 80° in einer Stunde beendet ist; diese Autoren nehmen an, daß der Schwefel zuerst in Lösung geht und dann erst mit dem Sulfit reagiert.

Ähnlich wie freier Schwefel wirken auch Sulfide oder Polysulfide auf Sulfite oder Schwefeldioxyd ein (Mitscherlich[1745])). So entsteht z. B. Thiosulfat, wenn man in eine Natriumsulfidlösung SO_2 einleitet, nach

$$2\,Na_2S + 3\,SO_2 = 2\,Na_2S_2O_3 + S$$

(Mitscherlich[1745]) und Anthon bei Graham-Otto, III, 333), oder wenn eine Lösung von KHS mit Kaliumpyrosulfit gekocht wird, nach

$$K_2S_2O_7 + 2\,KHS = K_2SO_4 + K_2S_2O_3 + H_2S \text{ [1746]}),$$

oder wenn Natriumsulfitlösung mit Natriumpolysulfidlösung bis zur schwachen Gelbfärbung zersetzt wird oder umgekehrt (Liebig, zitiert bei Graham-Otto, III, 333 und Fleck[1875])). Grundsätzlich um dieselben Reaktionen handelt es sich bei den Vorschlägen, Thiosulfat durch Erhitzen eines trockenen Gemenges von Bisulfit, Bicarbonat und Schwefel auf 120° bis 130° herzustellen [1752]), oder auf ein Gemenge von Alkalibicarbonat und Schwefel Schwefeldioxyd und Wasserdampf einwirken zu lassen [1753]). Für die Konstitution der Thioschwefelsäure von Interesse ist die von Spring[1747]) aufgefundene Bildungsweise von Thiosulfat nach der Gleichung

$$Na_2S + Na_2SO_3 + J_2 = Na_2S_2O_3 + 2NaJ. \quad \text{(S. Nachtrag.)}$$

2. Bildung und Darstellung von Thiosulfaten durch Oxydation von Schwefel, Sulfiden oder Polysulfiden.

Wenn Alkalihydroxydlösung mit überschüssigem Schwefel gekocht wird, oder wenn man Alkali-(Erdalkali-)Hydroxyd oder -Carbonat mit Schwefel bei mäßiger Temperatur zusammenschmilzt, so entstehen in der Hauptsache Sulfide und Polysulfide, daneben aber auch stets Thiosulfate. Diese Reaktion läßt sich im einfachsten Falle formulieren:

$$6NaOH + 4S = 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O,$$

oder bei Überschuß von Schwefel etwa

$$6NaOH + 12S = 2Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O,$$

wobei natürlich die Bildung von Pentasulfid willkürlich angenommen ist. Ganz ähnlich wie bei der Einwirkung von Chlor auf Natriumhydroxyd

$$(2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O)$$

die Chlormolekel zur Hälfte zu Chlorion reduziert, zur Hälfte zu Hypochlorition oxydiert wird, findet auch bei der Einwirkung von Alkalihydroxyd auf Schwefel eine „unsymmetrische" Spaltung der Schwefelmolekeln statt, indem ein Teil in Sulfid, ein anderer Teil in Thiosulfat übergeht*). Allerdings kann man auch die Bildung des letzten als sekundär betrachten, indem man annimmt, daß primär nach der Gleichung

$$6NaOH + 3S \rightarrow 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

Sulfit entsteht, das dann durch Schwefel oder Sulfid (nach Bildungsweise (1)) in Thiosulfat verwandelt wird. In jedem Fall findet hier eine teilweise Oxydation des Schwefels durch Alkalihydroxyd statt. Von dieser Reaktion, die eine Hydrolyse der Schwefelmolekel darstellt, ist theoretisch streng zu scheiden, aber unter den gewöhnlichen Bedingungen (Luftzutritt) praktisch stets damit verbunden die Bildung von Thiosulfat bei Oxydation von Schwefel, Sulfiden oder Polysulfiden durch Sauerstoff. Nach einer Angabe von Pollacci[1742]) soll bei der Oxydation von Schwefel durch Luft in Gegenwart von Erdalkalicarbonaten und Wasser stets Thiosulfat als Zwischenprodukt — vor der Bildung von Sulfat — auftreten. Werden Sulfide oder Polysulfide der Alkalien unter Luftzutritt geschmolzen oder werden ihre Lösungen unter gleichen Verhältnissen gekocht oder bleiben sie längere Zeit

*) Diese Analogie ist schon von Blomstrand bemerkt worden. (Chemie der Jetztzeit, 1869, S. 258.)

stehen, so findet Aufnahme von Sauerstoff statt unter reichlicher Bildung von Thiosulfat, wobei sich Schwefel abscheiden kann, oder auch Schwefelwasserstoff entwickelt wird, z. B.

$$K_2S_5 + 3O = K_2S_2O_3 + 3S$$ [1750] oder
$$K_2S_5 + 3H_2O = K_2S_2O_3 + 3H_2S$$ [1751].

Auch bei dieser Reaktion ist es nicht bekannt, ob sie unmittelbar zum Thiosufat führt, oder ob zuerst Sulfit gebildet wird, das dann durch Schwefel oder Sulfid erst sekundär in Thiosulfat verwandelt wird. Jedenfalls ist eine Folge dieser Thiosulfatbildung durch Oxydation, daß die auf trockenem oder nassem Wege aus Alkalihydroxyd oder -carbonat und Schwefel hergestellten Polysulfidgemische weit mehr Thiosulfat enthalten, als der besprochenen „Hydrolyse der Schwefelmolekel" entspricht.

Natürlich kann der Luftsauerstoff auch durch andere Oxydationsmittel ersetzt werden; so ist die Bildung von Thiosulfat beobachtet worden beim Kochen von Sulfidlösungen mit MnO_2:

$$2R_2S + 8MnO_2 + H_2O = R_2S_2O_3 + 2ROH + 4Mn_2O_3$$ [1748]

oder bei Einwirkung von Bichromat auf Polysulfide:

$$2K_2S_5 + 4K_2Cr_2O_7 + H_2O = 5K_2S_2O_3 + 4Cr_2O_3 + 2KOH.$$

Die Oxydation von Sulfiden (Polysulfiden) durch Luftsauerstoff ist technisch verwertet worden zur Herstellung von Thiosulfaten aus den bei der Sodafabrikation nach Leblanc verbleibenden Rückständen. Diese enthalten — vorwiegend in Form von Calciumsulfid — große Mengen von Schwefel, den man nach den verschiedenen „Regenerationsverfahren" wieder in Schwefelsäure übergeführt hat. Ein Teil der Rückstände wurde aber auf Thiosulfat verarbeitet, indem man das feuchte Calciumsulfid ($= Ca(SH)_2$) an der Luft sich zu Calciumthiosulfat oxydieren ließ, dieses auslaugte und die Lauge mit Natriumsulfat umsetzte, wobei neben Gips eine Lösung von Natriumthiosulfat entsteht, die man kristallisieren läßt. Nach einem anderen Verfahren gewinnt man aus den Sodarückständen durch Auslaugen eine Lösung von Calcium-Hydro-Sulfid und -Polysulfid, die durch Einleiten von SO_2 in Thiosulfat übergeführt wird (Schütz[1882]). Ein anderes technisches Verfahren des Vereins chemischer Fabriken[1883]) arbeitet in der Weise, daß Natriumsulfidpulver durch Schwefelwasserstoff bei 300° in NaSH verwandelt wird, das man dann bei 100°—150° durch Luft oxydiert, worauf das gebildete Thiosulfat ausgelaugt und kristallisiert wird.

Die Oxydation von Polysulfiden durch gebundenen Sauerstoff hat gleichfalls zu einem technisch wichtigen Verfahren[1894]) der Thiosulfatgewinnung geführt, bei dem allerdings das Thiosulfat Nebenprodukt ist. Bei der Herstellung von Schwefelfarbstoffen läßt man Polysulfide auf gewisse Nitroverbindungen einwirken, die dabei reduziert und sulfuriert werden, während das Natriumpolysulfid in Thiosulfat übergeht. So z. B. wird aus Dinitrophenol durch Kochen mit Natriumpolysulfidlösung ein schwarzer Farbstoff (Schwefelschwarz) erzeugt, der sich unlöslich abscheidet, während die verbleibende Lauge Thiosulfat enthält, das unmittelbar durch Kristallisation gewonnen werden kann. Die auf diese Weise erzeugten Thiosulfatmengen sind so groß, daß sie nicht nur die anderen Verfahren überflüssig machten, sondern auch nicht ein-

mal gänzlich vom Markt aufgenommen werden konnten, so daß man dazu überging, das Thiosulfat in der Hitze durch SO_2 zu spalten:

$$2Na_2S_2O_3 + SO_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 3S,$$

wobei ein Teil des Schwefels zurückgewonnen wird.

3. Verschiedene andere Bildungsweisen.

a) Das Natriumhyposulfit ($Na_2S_2O_4$) zerfällt sowohl in fester Form, wie in Lösung in Hydrosulfit und Thiosulfat:

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5 \text{ oder}$$
$$2Na_2S_2O_4 + H_2O = Na_2S_2O_3 + 2NaHSO_3$$ [1716].

Der Mechanismus der Reaktion in Lösung ist eingehend von K. u. E. Jellinek[1716]) untersucht worden.

b) Beim Erhitzen von Magnesiumsulfit auf 300°/400° bildet sich — neben Sulfat und SO_2 — auch Magnesiumthiosulfat (Förster und Kubel[1864])).

c) Sehr mannigfaltig sind die Bildungsweisen von Thiosulfat bei der Zersetzung von Polythionaten. Diese werden sämtlich bei Behandlung mit stärkeren Laugen in Thiosulfat übergeführt:

$$2S_3O_6'' + 6OH' = S_2O_3'' + 4SO_3'' + 3H_2O;$$
$$2S_4O_6'' + 6OH' = 3S_2O_3'' + 2SO_3'' + 3H_2O;$$
$$2S_5O_6'' + 6OH' = 5S_2O_3'' + 3H_2O$$

(Kurtenacker, Kaufmann[1876d]); daselbst ältere Literatur).

Ebenso erfolgt Thiosulfatbildung quantitativ bei Behandlung von Polythionaten mit Sulfiden und (weniger schnell und unvollständig) mit Schwefelwasserstoff:

$$S_3O_6'' + S'' = 2S_2O_3''$$
$$S_4O_6'' + S'' = 2S_2O_3'' + S$$
$$S_5O_6'' + S'' = 2S_2O_3'' + 2S$$

(Kurtenacker, Kaufmann[1876c]); daselbst ältere Literatur). Über weitere Bildungsweisen von Thiosulfat aus Polythionaten vergleiche bei diesen.

d) Thiosulfat bildet sich auch — neben verschiedenen anderen Säuren des Schwefels — bei der Verseifung von Schwefelstickstoff (N_4S_4) durch Wasser, Säuren oder Akalien[1755]).

Eigenschaften der Thiosulfate.

Die festen Salze. Über die Kristallformen von Thiosulfaten liegt — abgesehen von Einzelmessungen — eine größere Arbeit von Fock und Klüss[1877]) vor, auf die auch wegen der Isomorphiebeziehungen verwiesen sei.

Alkali- und Erdalkalithiosulfate sowie auch die meisten Metallthiosulfate enthalten in kristallisierter Form Kristallwasser; die Thiosulfate von NH_4, Pb, Ag und Tl^I sind aber wasserfrei. Das Kristallwasser der Thiosulfate wird zum Teil bereits über konzentrierter Schwefelsäure, zum Teil bei 100° abgegeben; bisweilen aber erst bei höherer Temperatur in der Nähe des Zersetzungspunktes[1756]).

Die Thiosulfate der Alkalimetalle sind im Wasser stark löslich*); von den

*) Die technisch wichtige Löslichkeit von $Na_2S_2O_3 \cdot aq$ in Gegenwart von Na_2SO_3 und Na_2SO_4 ist von Wöhler und Dierksen[1893]) bestimmt worden. Über die Formen und Löslichkeit der verschiedenen Hydrate siehe auch Picon[1756a]) und Young und Burke[1756b]).

Erdalkalimetallthiosulfaten lösen sich nach Autenrieth uud Windaus[1758]) ein Teil Calciumsalz in zwei, Strontiumsalz in 3,7 und Bariumsalz in 480 Teilen Wasser. Stark löslich sind auch die gut kristallisierten wasserhaltigen Thiosulfate von Mg, Cd, Zn, Ni, Co, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$ sowie ihre Doppel- und Komplexsalze. Wenig löslich sind dagegen die Thiosulfate von Tl^{I}, Ag, Pb in reinem Wasser, doch werden sie leicht von überschüssigem Alkalithiosulfat zu Komplexsalzen gelöst (siehe S. 531).

Bei stärkerem Erhitzen unter Ausschluß von Luft zersetzen sich die Thiosulfate vollständig, wobei in erster Linie Sulfat und Polysulfid entsteht, das bei erhöhter Temperatur Schwefel abgibt. Die Zersetzungstemperaturen der Alkali- und Erdalkalithiosulfate werden zwischen 200° und 400° angegeben [1756, 1757]). Aus etwas wasserhaltigen Salzen kann auch Schwefelwasserstoff, sowie Sulfat entstehen (Jacques[1878])). Bemerkenswert ist, daß andererseits Magnesiumsulfit oberhalb 300° Thiosulfat (in geringen Mengen neben viel Sulfat) liefert, das dann bei höherer Temperatur wieder in Schwefel und Sulfit zerfällt (Förster, Kubel[1864])). Werden Thiosulfate bei Luftzutritt erhitzt, so findet natürlich Oxydation von Sulfid, Sulfit usw. statt und es hinterbleibt Sulfat. Beim Glühen mit Reduktionsmitteln (Wasserstoff, Kohle) werden aus den Thiosulfaten Sulfide gebildet. Beim Schmelzen von wasserhaltigem Natriumthiosulfat mit Kupfer bildet sich Cu_2S neben Natriumsulfit (Merz, Weith[1879])). Ebenso bilden sich beim Schmelzen von wasserfreiem Natriumthiosulfat unter Luftabschluß mit Metallen oder Metallsalzen vielfach Sulfide oder Doppelsulfide (Faktor[1880])). Beim Erhitzen von Natriumthiosulfat mit Kaliumcyanid bildet sich Rhodanid (v. Pechmann, Manck[1881])).

Thiosulfatlösungen.

Beständigkeit. Die wässrigen Lösungen der Thiosulfate starker Basen sind in der Kälte bei Abschluß und Zutritt von Luft praktisch sehr beständig, wie ihre Verwendbarkeit als maßanalytische Flüssigkeit zeigt; die Frage ihrer Titerfestigkeit wird später (S. 526) behandelt werden. In stark alkalischen Thiosulfatlösungen tritt an der Luft langsam Oxydation zu Sulfat ein. Dies bildet sich auch bei längerem Kochen der Lösungen, wobei außerdem Schwefelwasserstoff auftritt. Die Tatsache, daß eine größere Zahl von Metallthiosulfaten kristallisiert erhalten werden kann, zeigt, daß auch deren Lösungen in der Kälte einigermaßen haltbar sind; in der Hitze allerdings erleiden die Metallthiosulfatlösungen verschiedenartige Zersetzungen, worüber weiter unten (S. 529) berichtet wird.

Das Verhalten von **Säuren** gegen Thiosulfatlösungen — also das Verhalten der freien Thioschwefelsäure — ist bereits oben (S. 515ff.) ausführlich besprochen worden. Bemerkenswert ist eine Angabe von Colson[1884]), wonach beim Eingießen einer $^1/_2$proz. Natriumthiosulfatlösung in verdünnte Salzsäure die Reaktion $H_2S_2O_3 \rightarrow SO_3 + H_2S$ eintreten soll. Zu derselben, im Gegensatz zur üblichen Auffassung stehenden Reaktionsgleichung wurde nun auch Vaubel[1885]) geführt bei Versuchen über das Verhalten von festem Natriumthiosulfat gegen verschiedene Säuren, insbesondere Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Er fand, daß mehrere Säuren — auch konzentrierte Schwefelsäure — erhebliche Mengen Schwefelwasserstoff liefern und formulierte demnach den Zerfall von Thioschwefelsäure folgendermaßen:

$$H_2S_2O_3 \rightarrow H_2S + SO_3$$
$$H_2S + SO_3 \rightarrow SO_2 + S + H_2O$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O$$
$$3H_2S + SO_3 \rightarrow 4S + 3H_2O,$$

wonach die Bildung von SO_2 und Schwefel ein sekundärer Vorgang wäre. Auch Vortmann[1734f]) beobachtete das Auftreten von Schwefelwasserstoff, nahm aber — im Gegensatz zu Vaubel — die primäre Reaktion $H_2S_2O_3 \rightarrow H_2S + O + SO_2$ an, der sich je nach den Umständen die Folgereaktionen $H_2S + O = H_2O + S$ oder $SO_2 + O = SO_3$ anschließen sollen. Jedenfalls fand auch Vortmann in Übereinstimmung mit der üblichen Anschauung, daß als Endprodukte Schwefel und SO_2 in äquivalenten Mengen auftreten. (Vergleiche hierzu Thioschwefelsäure.) Die Wärmetönungen bei Einwirkung von Säuren auf Thiosulfatlösungen sind von Berthelot[1762]) untersucht worden; die Einwirkung von Essigsäure beschreibt Matthieu-Plessy[1763]).

Über das besondere Verhalten von Schwefligsäure zu Thiosulfatlösungen ist bereits oben (S. 515) berichtet worden. Vergleiche dazu aber auch Kaliumtrithionat S. 554 und Umwandlung von Thiosulfat in Polythionate S. 549ff.

Bei Einwirkung von Selenigsäure auf Natriumthiosulfatlösungen in Gegenwart von HCl entsteht nach Norris und Fay[1772]) $Na_2S_4O_6$ oder auch $Na_2S_4SeO_6$.

Die Einwirkung von **Oxydationsmitteln** auf Thiosulfate kann recht verschiedenartig verlaufen; es liegt über diese Reaktionen eine ziemlich umfangreiche Literatur vor, aus der nur die wichtigsten Tatsachen hervorgehoben werden können. Weitere Einzelheiten findet man in dem Abschnitt Überführung von Thiosulfat in Polythionat" S. 553.

Bei der Elektrolyse reiner Natriumthiosulfatlösungen, die ganz schwach alkalisch reagieren, findet nach einer ausführlichen Untersuchung von Thatcher[1761]) an einer platinierten Platinanode eine quantitativ verlaufende Oxydation des Thiosulfats zu Tetrathionat statt, im Sinne der Gleichung:

$$2S_2O_3'' + 2\oplus \rightarrow S_4O_6''.$$

Dieser Vorgang ist aber nicht als unmittelbare Vereinigung zweier entladener Ionen S_2O_3Na' zu betrachten, sondern als eine sekundäre chemische Oxydation durch den entladenen Sauerstoff unter katalytischer Mitwirkung des Anodenmetalles, also

$$2S_2O_3'' + O + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + 2OH'.$$

Begünstigt wird der glatte Ablauf der Reaktion durch sehr geringe Zusätze von Kaliumjodid, dagegen wirken gewisse Gifte (z. B. $Hg(CN)_2$) störend, was sich durch Ansteigen des Anodenpotentials (normal etwa + 0,72 V) zu erkennen gibt. Es ist dies ein Beweis für die chemische Natur der Oxydation.

Sehr empfindlich ist diese Reaktion gegen die Änderung der H˙- oder OH'-Konzentration. Wird die Lösung an der Anode z. B. durch Diffusion von der Kathode her stärker alkalisch, so erleidet das gegen weitere Oxydation durch anodische Sauerstoffentwicklung ganz unempfindliche Tetrathionat hydrolytische Spaltung in Thiosulfat und Trithionat und das letzte wird leicht elektrolytisch zu Sulfat oxydiert.

Wird andererseits eine schwach saure Thiosulfatlösung der Elektrolyse unterworfen, so tritt zuerst natürlich der normale Zerfall $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$ ein, und HSO_3' wird leicht elektrolytisch zu SO_4'' oxydiert, wodurch — infolge

der stärkeren Dissoziation von H_2SO_4 gegenüber H_2SO_3 — eine Steigerung der Azidität stattfindet, so daß der glatte Ablauf der Reaktion $2S_2O_3'' \rightarrow S_4O_6''$ weiter gestört wird. Aber auch wenn man — etwa durch Diaphragmen — für dauernde Neutralität der Anodenlösung sorgt, ist die elektrolytische Oxydation von Thiosulfat zur präparativen Herstellung von Tetrathionat nicht geeignet, weil bei der durch die erforderliche geringe Stromdichte bedingten langen Elektrolysendauer ein freiwilliger Zerfall von Tetrathionat stattfindet.

Von **Jod** in neutraler oder saurer Lösung werden Thiosulfatlösungen glatt zu Tetrathionat oxydiert, wobei keine Änderung des Aziditätsgrades eintritt (Fordos, Gelis[1833]):

$$2S_2O_3'' + 2J \rightarrow S_4O_6'' + 2J'.$$

Man betrachtet diese Reaktion gewöhnlich als eine Übertragung einer negativen Ladung von S_2O_3'' auf J und Vereinigung der verbleibenden einwertigen S_2O_3'-Reste:

$$\begin{matrix} S_2O_3'' + J \\ S_2O_3'' + J \end{matrix} = S_4O_6'' + 2J'.$$

Selbst mit einer gesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat verläuft die Reaktion noch so ungestört, daß man sie zur präparativen Herstellung von Kaliumtetrathionat verwenden kann (Hertlein[1765a]).

Aus der Beobachtung, daß N_3Na durch Jod allein nicht angegriffen wird, wohl aber, wenn ein Thiosulfatkristall vorhanden ist, unter Stickstoffentwicklung zerfällt, schließt Raschig[1886], daß die Thiosulfatoxydation durch Jod in den Stufen

$$Na_2S_2O_3 + J_2 \rightarrow NaJ + NaJS_2O_3 \text{ (starkes Oxydationsmittel)}$$
$$\text{und } NaJS_2O_3 + Na_2S_2O_3 \rightarrow NaJ + Na_2S_4O_6$$

erfolgt. Einige Angaben Pickerings[1887] über Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Jod mit Thiosulfat scheinen irrtümlich zu sein.

In die Maßanalyse ist die Reaktion zwischen Jod und Thiosulfat zuerst (1853) von Schwarz[1888] eingeführt worden; sie spielt darin, seitdem Bunsen (1854) seine jodometrische Methode — die er selbst mit schwefliger Säure durchführte — erfunden hat, eine ungemein wichtige Rolle zur Bestimmung aller jodausscheidenden Stoffe.

Die Frage nach der Titerbeständigkeit der Thiosulfatlösungen ist in der Literatur der analytischen Chemie vielfach besprochen worden*). Es kann als einwandfrei festgestellt gelten, daß Thiosulfatlösungen kurz nach ihrer Herstellung eine nicht unerhebliche Veränderung ihres Titers zeigen, und zwar sind sowohl Verminderung wie auch Steigerung des Wirkungswertes beobachtet worden. Die zuerst mäßig schnell verlaufende Änderung setzt sich später sehr verlangsamt fort oder kommt auch ganz zum Stillstand, d. h. die Lösung erhält nach einiger Zeit einen konstanten Wirkungswert. Als Mittel zur Verhütung dieser Titeränderung hat man vielfach vorgeschlagen, die Maßflüssigkeit mit frisch ausgekochtem (CO_2- und O_2-freiem) Wasser herzustellen, die Lösung in braunen oder blauen Flaschen (unter Lichtausschluß) aufzubewahren und sie nach Möglichkeit vor Luftzutritt zu schützen. Diese Mittel scheinen nicht viel Erfolg gehabt zu haben, dagegen wird nach übereinstimmenden neueren Angaben die Änderung des Wirkungswertes sehr ver-

*) Einen Teil der wichtigen Arbeiten findet man bei Abel[1872].

mindert durch ganz geringfügige Zusätze von Alkalihydroxyd oder -carbonat oder Borax*) (Pickering[1760]), Bruhns[1863]) und viele andere).

Die folgende Tabelle von Hahn und Windisch[1862]) läßt sowohl den Verlauf der Änderung des Wirkungswertes von 0,02-norm.-$Na_2S_2O_3$-Lösungen wie auch die Wirkung alkalischer Zusätze erkennen.

Alter in Tagen	Zeitliche Änderung des Wirkungswertes bei einem Gehalt von					
	CO_2, halbgesättigt	dest. Wasser	n/100-$NaHCO_3$	n/100-$^1/_2Na_2CO_3$	n/100-NaOH	n/50000-$^1/_2Na_2CO_3$
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
10	1,0064	1,0113	1,0032	1,0080	1,0064	1,0000
17	1,0665	1,0410	1,0338	1,0303	1,0303	1,0000
23	1,0857	1,0740	1,0430	1,0410	1,0446	1,0000
31	1,1015	1,0855	1,0430	1,0410	1,0446	1,0000
51	1,1015	1,0855	1,0430	1,0410	1,0446	1,0000

Skrabal[1861]) bestätigte im ganzen die Angaben von Hahn und Windisch. Er fand, daß seine 0,1-molaren Lösungen beständiger sind als die 0,02-molaren jener Forscher; bei den ersten betrug im schlimmsten Falle die Änderung in 159 Tagen nur 1,3 Proz.; am günstigsten (Änderung von 0,1 Proz. in 159 Tagen) verhielten sich Lösungen, deren $H^{\cdot}$-Konzentration ($-\log H^{\cdot}$) = 9—10 war. Skrabal hat sowohl Zunahmen wie Abnahmen des Wirkungswertes feststellen können.

An Erklärungsversuchen für die zeitlichen Änderungen der Thiosulfatlösungen hat es nicht gefehlt. Bei der Verminderung des Wirkungswertes liegt es nahe, an eine Oxydation der durch CO_2 freigemachten Thioschwefelsäure durch Luftsauerstoff zu denken; und dieser Annahme verdanken wohl auch die meisten der angeführten „Konservierungsmittel" ihren Ursprung. E. Abel[1872]) hat neuerdings darauf hingewiesen, daß durch sehr geringe Mengen von Kupfer die Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat stark beschleunigt wird, und da das aus Kupferblasen destillierte Wasser durchweg kupferhaltig ist, so würde hierdurch nicht nur die mit wechselnder Geschwindigkeit verlaufende Minderung des Wirkungswertes ihre Deutung finden, sondern auch das Eintreten eines konstanten Endwertes, weil die Reaktion $2S_2O_3'' + 2H^{\cdot} + {}^1/_2O_2 \rightarrow S_4O_6'' + H_2O$ $H^{\cdot}$-Ionen verbraucht, so daß allmählich eine Ausfällung der katalysierenden $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen und damit die Beendigung der den Wirkungswert mindernden Reaktion eintritt.

Die Zunahme des Titers der Thiosulfatlösung ließe sich erklären aus der Annahme, daß die durch CO_2 freigemachte Thioschwefelsäure in SO_2 und S zerfällt (ein Mol H_2SO_3 verbraucht zwei J, ein Mol $Na_2S_2O_3$ nur ein J); nun haben Hahn und Windisch[1862]) bei ihren oben erwähnten Versuchen allerdings — trotz Zunahme des Wirkungswertes — Sulfit nicht nachweisen können, was aber nicht ausschließt, daß es unter anderen Bedingungen auftritt. Feigl[1873]) wies darauf hin, daß auch der beim Zerfall der Thioschwefelsäure entstehende feinverteilte (kolloide) Schwefel jodverbrauchend, also den Wirkungswert steigernd wirken kann. Jedenfalls ist das Wesen der Titeränderung in Thiosulfatlösungen noch keineswegs aufgeklärt. (S. Nachtrag.)

*) Vor dem mehrfach empfohlenen Ammoniumcarbonat wird von anderer Seite gewarnt.

Die Kinetik der Reaktion zwischen einer Jodlösung in Chloroform und einer wäßrigen Natriumthiosulfatlösung haben Jablczynski, Wieckowski und Klein[1866]) untersucht, indem sie die beiden Lösungen übereinander schichteten, die obere wäßrige (mit wechselnder Geschwindigkeit) rührten und von Zeit zu Zeit analysierten. Wie zu erwarten, wird die Geschwindigkeit des Vorganges bedingt durch die Diffusionsgeschwindigkeit des Jods durch die Grenzschicht; dies wird dadurch bestätigt, daß die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit viel kleiner sind als bei chemischen Reaktionen.

Bei der Einwirkung von alkalischen Jodlösungen auf Thiosulfat wird viel mehr Jod verbraucht, als der Bildung von Tetrathionat entspricht; es findet also — mindestens auch teilweise — Oxydation zu Sulfat statt (Ashley[1765])); in bicarbonatalkalischer Lösung verläuft dagegen die Oxydation normal zu Tetrathionat, wovon man in der Maßanalyse Gebrauch macht.

Über die Einwirkung von **Wasserstoffperoxyd** auf Thiosulfatlösungen lauteten die Angaben nicht übereinstimmend. Nabl[1778]) nimmt an, daß die Reaktion zwischen 1 Mol H_2O_2 mit 2 Molen $Na_2S_2O_3$ nach der Gleichung

$$2 Na_2S_2O_3 + H_2O_2 \rightarrow Na_2S_4S_6 + 2 NaOH, \qquad (1)$$

also unter Bildung von Tetrathionat verläuft, wenn das dabei entstehende Natriumhydroxyd sofort neutralisiert wird. Geschieht dies aber nicht, so bleiben 75 Proz. des angewandten Thiosulfates unverändert und der Rest wird umgesetzt nach der Formel:

$$4 Na_2S_2O_3 + 8 H_2O_2 \rightarrow 2 Na_2SO_4 + Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6 + 8 H_2O; \qquad (2)$$

es entsteht also Dithionat neben Tetrathionat, welche allerdings nicht isoliert worden sind. Im Gegenzatz hierzu fand Willstätter[1779]) bei Einwirkung von 2 Molen H_2O_2 auf ein Mol $Na_2S_2O_3$ den Reaktionsverlauf nach der Gleichung:

$$2 Na_2S_2O_3 + 4 H_2O_2 \rightarrow Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + H_2O, \qquad (3)$$

wobei sich beide Salze fast quantitativ gewinnen ließen. Bei allmählichem Zusatz von Wasserstoffperoxyd wird die Lösung zuerst stärker alkalisch, bis auf zwei Mole $Na_2S_2O_3$ ein Mol H_2O_2 vorhanden ist, und bei weiterem Zusatz des Oxydationsmittels verschwindet die alkalische Reaktion wieder. Diese Beobachtung Willstätters entspricht der Gleichung (1) von Nabl und zeigt jedenfalls, daß Gleichung (3) wohl das Endergebnis, nicht aber die Zwischenstufen der Reaktion richtig wiedergibt. Man bemerkt auch, daß die Gleichung (3) der Gleichung (2) völlig entspricht, wenn man $Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6$ zu $2 Na_2S_3O_6$ zusammenfaßt. (Vgl. auch S. 553.)

Die Kinetik der Reaktion zwischen H_2O_2 und S_2O_3''*).

Während in neutraler Lösung die Reaktion zwischen Thiosulfat und Wasserstoffperoxyd ziemlich verwickelt ist, verläuft sie in essigsaurer Lösung hingegen glatt zu Tetrathionat (E. Abel[1895])); die Reaktion ist bimolar mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten 1,53 (25^0 C; Zeit in Minuten; Konzentrationen in g-Äquivalenten pro L.); die zeitbestimmende Zwischenreaktion führt sehr wahrscheinlich über elektrisch neutrales S_2O_3, das sich außerordentlich schnell an S_2O_3'' unter Bildung von Tetrathionation S_4O_6'' anlagert; H·-Ionen

*) Dieser Abschnitt ist freundlichst von Herrn Prof. Dr. E. Abel (Wien) zur Verfügung gestellt worden.

wirken etwas beschleunigend. Die Reaktion stellt ein günstiges Modell dar für die Erkundung einer Reihe katalytischer Besonderheiten. $Ba^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen katalysieren, erstere möglicherweise über vierwertige $Ba^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen (E. Abel[1896])), letztere über Cuproionen mit der Geschwindigkeitsgleichung $-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = [H_2O_2](1{,}53\,[Na_2S_2O_3] + 1 . 10^3\,[Cu^{\cdot\cdot}])$ ($[Cu^{\cdot}]$ in g-Atomen pro l.) (E. Abel[1897])); diese Kupferionenkatalyse kann zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Kupferspuren in Wässern dienen, auch schreibt ihr E. Abel[1898]) eine mögliche Rolle bei der bekannten Erscheinung der (anfänglichen) Titerunbeständigkeit von Thiosulfatlösungen zu; auf der anderen Seite liegt in dieser Katalyse ein Beispiel der Inaktivierung eines nichtkolloiden, anorganischen Katalysators durch Temperatursteigerung vor (E. Abel[1899])), indem der „Lebensdauer" des Katalysators dank der bekannten Fällungsreaktion von $Cu^{\cdot\cdot}$ durch $Na_2S_2O_3$ bei Erhitzung eine rasche Grenze gesetzt ist; auf diese Weise spiegeln sich hier im anorganischen System Erscheinungen ab — Temperaturoptimum, Altern u. dgl. —, wie sie sonst hauptsächlich für organische Enzyme charakteristisch sind. Ein sehr durchsichtig wirkender Katalysator ist Jodion; der bimolaren H_2O_2-$Na_2S_2O_3$- Reaktion geht die gleichfalls bimolare, wohluntersuchte (G. Bredig[1900])) H_2O_2—J'-Reaktion parallel, so daß — ein nicht häufiger Fall — hier alle Daten für eine strenge Vorausberechenbarkeit dieser Zwischenreaktionskatalyse gegeben sind (E. Abel[1901])). Sehr eigentümlich wirkt Molybdänsäure; sie lenkt, bei spurenweisem Zusatz, die sonst nur zu Tetrathionat führende Reaktion zwischen H_2O_2 und $Na_2S_2O_3$ in der Richtung der höchsten Oxydationsstufe, zu Sulfat, ab, wobei dieser Anteil der Reaktion der Geschwindigkeitsgleichung folgt: $-\frac{d[H_2O_2]}{dt} = (1{,}5 \cdot 10^3 + 3{,}5 \cdot 10^7\,[H^{\cdot}])\,[MoO_3]\,[Na_2S_2O_3]$ (25^0; Zeit in Minuten; Symbole in g-Äquivalenten, bzw. in g-Atomen Mo pro l); ihr Mechanismus führt sehr wahrscheinlich über eine aus H_2O_2 und Molybdänsäure sich außerordentlich schnell bildende Permolybdänsäure, deren erstes und zweites Dissoziationsprodukt von Thiosulfat rückreduziert wird, wobei dessen Oxydation in sicherlich stufenweiser Aufeinanderfolge, aber in bimolarer Reaktion als zeitbestimmendem Vorgang bis zu Sulfat erfolgt (E. Abel und G. Baum[1902])); diese katalytische Reaktionsauslese läßt sich zu einem Vorlesungsversuch über die Spezifität von Katalysatoren bequem verwerten[1903]).

Aus den zahlreichen, vielfach schlecht definierten und widerspruchsvollen Angaben über die **Einwirkung starker Oxydationsmittel** (Cl, Br, Hypohalogenite, Halogenate, Permanganat, Salpetersäure, Chromsäure, Chromate, Königswasser usw.) auf Thiosulfatlösungen[1767, 1768, 1769, 1770, 1773, 1774, 1775, 1776, 1777]) läßt sich entnehmen, daß bei durchgreifender Oxydation in saurem oder alkalischem Medium schließlich, wie eigentlich selbstverständlich, Sulfat entsteht; werden die Oxydationsbedingungen durch Wahl des Mediums (sauer, neutral, alkalisch) oder durch stärkere Verdünnung gemäßigt, so können vielfach als Zwischenprodukte Di- und Tetrathionat beobachtet werden; für den Verlauf einer Oxydation in saurer Lösung kommt noch hinzu, daß beim Zerfall der Thioschwefelsäure gasförmige Produkte entstehen (SO_2, H_2S), die sich leicht der Einwirkung des Oxydationsmittels entziehen.

Reduktionsmittel spalten die gelösten Thiosulfate, wobei sich $S''(H_2S)$ und SO_3'' bilden. Durch Zink in salzsaurer Lösung wird nach Vohl[1781a])

H_2S entwickelt, was nach Reynolds[1781 b]) eine empfindliche Reaktion ist. Aluminium in alkalischer Lösung (De Koninck[1781 c])) sowie Natriumamalgam liefern Sulfit neben Sulfid. Grundsätzlich ebenso verläuft die von Weinland und Gutmann[1780]) untersuchte Reduktion durch Arsenite, Antimonite und Stannite in alkalischer Lösung, wobei Sulfit entsteht, während der Schwefel vom Reduktionsmittel (unter Bildung von Sulfosalzen) aufgenommen wird. Durch Phosphit, Hypophosphit oder Nitrit wurde keine Reduktion erzielt.

Das Verhalten von Thiosulfaten gegen **Metallsalzlösungen** ist vielfach untersucht worden, weil es für analytische Zwecke von Bedeutung ist. Sieht man von einigen besonderen Fällen sowie der Komplexbildung, die später behandelt werden sollen, zunächst ab, so läßt sich feststellen, daß neutrale Thiosulfatlösungen durch die meisten Metallsalze in der Kälte nicht verändert werden. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß zahlreiche Metallthiosulfate (Mg, Zn, Cd, Be, Fe^{II}, Co, Ni, Mn^{II}, Ag, Pb), zum Teil gut kristallisiert, aus ihren Lösungen erhalten werden können. Ganz anders wird das Bild, wenn man metallhaltige Thiosulfatlösungen zum Sieden erhitzt. Bei den schwach basischen Metallen, deren Sulfide in Gegenwart von Wasser nicht bestehen, wird unter Zersetzung des Thiosulfates das Metallhydroxyd ausgefällt, während bei Metallen, deren Sulfide gegen Wasser beständig sind, sich das betreffende Metallsulfid bildet.

Die Fällung der Hydroxyde der ersten Gruppe (Al, Cr, Be, Th, Sc, Ti, Zr), durch Kochen mit Thiosulfatlösung (siehe besonders Vortmann[1783]), Faktor[1783 a]), Norton[1783 b]) und dieses Handbuch III, 2, 823) erklärt sich aus der Hydrolyse der betreffenden Metallsalze. Die hydrolytisch abgespaltene Säure bildet undissoziierte Thioschwefelsäure $S_2O_3'' + 2H^{\cdot} \rightarrow H_2S_2O_3$, die alsbald nach $H_2S_2O_3 \rightarrow SO_2 + S + H_2O$ zerfällt, wobei also $H^{\cdot}$-Ionen verbraucht werden, welche dann durch weitere Hydrolyse des Metallsalzes nachgeliefert werden. Indem das Thiosulfat auf diese Weise — ähnlich wie ein KJ—KJO_3-Gemisch — dauernd $H^{\cdot}$-Ionen fortnimmt, wirkt es „neutralisierend", wodurch dann Ausfällung des Metallhydroxydes stattfinden muß. Nach Norton[1783 b]) ist aber die Abscheidung des Aluminiums z. B. auf diesem Wege nicht vollständig. Sie wird aber bei allen genannten Metallen (außer Be) quantitativ, wenn man die Metallsalzlösung unter Druck (im Autoklaven bei 20 Atm. (200^0)) mit Thiosulfatlösungen erhitzt. Stark basische Hydroxyde (z. B. die seltenen Erden außer Sc) können durch Thiosulfat nicht gefällt werden, was aus ihrer geringfügigen Hydrolyse erklärlich ist.

Aus Metallsalzen, deren Sulfide durch Wasser nicht zersetzt werden (Ag, Hg, Au, Zn, Cd, Ni, Co, Fe^{II}, Pb, Cu, Sb, As, Bi, Mn), scheiden sich beim Kochen mit Thiosulfatlösungen, gegebenenfalls unter Säurezusatz, die Sulfide mehr oder weniger vollständig aus. (Vergleiche z. B. Vortmann[1783]), Faktor[1783 a]), Norton[1783 b])); bei Erhitzen unter Druck (140^0—200^0) ist nach Norton die Fällung meist quantitativ.

Da diese Reaktionen aus einem Zerfall der Thioschwefelsäure in S und SO_2 kaum gedeutet werden können, wohl aber gut erklärbar sind, wenn bei diesem Zerfall primär H_2S entstünde, so weisen sie darauf hin, daß die Vortmannsche Auffassung (S. 524) eine gewisse Berechtigung besitzt und daß der Mechanismus der Zersetzung von $H_2S_2O_3$ (S. 515) verwickelter ist, als man gewöhnlich annimmt.

Die Reaktionen zwischen Metallsalzen und Thiosulfaten sind vielfach für quantitative Bestimmungen und Trennungen empfohlen worden, z. B. für die

Trennung des Thoriums von den seltenen Erden oder auch in der qualitativen Analyse zum Ersatz von H_2S durch $Na_2S_2O_3$. Einzelheiten hierüber, sowie Literatur sind in den Handbüchern der analytischen Chemie nachzusehen.

Bei Zusatz von **Ferrichlorid** zu neutralen oder ganz schwach sauren Thiosulfatlösungen tritt zunächst, wie bereits Lenz[1784a]) und Schiff[1784b]) beobachtet haben, eine violette oder violettrote Färbung auf, die aber alsbald wieder verschwindet*). Die Färbung ist auf die Bildung eines Ferrithiosulfates zurückzuführen uud nach dessen Zersetzung enthält die Lösung $Fe^{\cdot\cdot}$ neben Tetrathionat, so daß insgesamt die Reaktion nach der Gleichung $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,S_2O_3'' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6''$ verläuft, und zwar unter geeigneten Bedingungen ohne Nebenreaktionen (Popp[1784])). Da das langsame Verschwinden der Färbung auf meßbaren Verlauf der Reaktion deutete, haben Holluta und Martini[1865a, b, c]) ihren Mechanismus zu ermitteln versucht. Sie stießen dabei auf recht verwickelte, nur schwer entwirrbare Verhältnisse. In möglichst neutralen Lösungen tritt die Färbung mit größter Stärke auf, und es findet dann bei Zimmertemperatur praktisch keine Reduktion des $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ statt; in schwachsaurer Lösung (0,005 bis 0,05-mol-HCl) erfolgt die Reaktion**) nach einem anderen Gesetz als in stärker sauren Lösungen (0,5-mol-HCl). Im ersten Fall ergaben die Versuche, daß sich zunächst momentan das Gleichgewicht

$$Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,HS_2O_3' \rightleftarrows [Fe(S_2O_3)_2]' + 2\,H^{\cdot} \qquad (1)$$

einstellt, das bei den geringen $H^{\cdot}$-Konzentrationen (bis 0,05-n-HCl) fast völlig nach rechts verschoben ist. Der langsame, meßbar verlaufende Vorgang entspricht der Gleichung

$$[Fe(S_2O_3)_2]' + Fe^{\cdot\cdot\cdot} \rightarrow 2\,Fe^{\cdot\cdot} + S_4O_6'' \qquad (2)$$

und diesem folgt augenblicklich:

$$S_4O_6'' + H^{\cdot} \rightarrow HS_4O_6'. \qquad (3)$$

Der Vorgang (2) erfolgt nach der zweiten Ordnung; er wird durch NaCl (auch HCl, s. unten) verzögert, von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ beschleunigt. Die Berechnung der „Konstanten" der Reaktionsgeschwindigkeit weist auf eine anfängliche „autokatalytische" Beschleunigung der Reaktion, die aber weder durch $Fe^{\cdot\cdot}$ noch S_4O_6'' bedingt wird, auch nicht durch eine Nebenreaktion $H_2S_2O_3 \rightarrow SO_2 + S + H_2O$. Die „Autokatalyse" kann gedeutet werden durch das Verschwinden eines negativen Katalysators, als welcher der Ferri-Thiosulfatkomplex in Frage käme. Der Temperaturkoeffizient des Zerfalles von $(Fe(S_2O_3)_2)'$ zwischen 30° und 20° ist 4,1, also außergewöhnlich hoch.

In stärker sauren Lösungen (0,5 n-HCl) verläuft die Reduktion von $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ durch S_2O_3'' nach der Gleichung

$$2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,HS_2O_3' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + HS_4O_6' + H^{\cdot}$$

in vierter Reaktionsordnung. Die Autokatalyse ist dann verschwunden, der Temperaturkoeffizient auf den Wert 2,93 (zwischen 30° und 20°) vermindert; unter diesen Verhältnissen macht sich aber als Nebenreaktion der normale Zerfall der Thioschwefelsäure bemerkbar. Die beiden Formen des Reaktionsverlaufes gehen bei mittleren Säurekonzentrationen stetig in einander über.

*) Siehe unten.

**) Die Lösungen enthielten 0,001 bis 0,004 Mole $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und S_2O_3'' in wechselnden Verhältnissen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und S_2O_3'' wird durch Zusätze sehr geringer Kupfermengen stark erhöht, durch Ni, Zn, Al und besonders As aber verringert. Diese Erscheinung haben Hahn und Leimbach[1870] zum Nachweis und zur Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen (0,002 bis 2,5 Milligramm) verwendet, indem sie die Enfärbungsgeschwindigkeit von Lösungsgemischen aus $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, S_2O_3'' und CNS′ vergleichend feststellten.

Die anscheinend recht glatt verlaufende Umwandlung von Thiosulfat in Tetrathionat durch $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ hat verschiedentlich (zuerst 1859 durch Mohr; siehe auch Diss. von Martini[1865a]) und Mohrs Titriermethode, 8. Auflage, S. 763) zu Versuchen geführt, diese Reaktion zu einem maßanalytischen Verfahren auszubilden. Von Jellinek und Winogradoff[1869a]) ist $FeCl_3$ als allgemein verwendbarer Ersatz für Jodlösungen vorgeschlagen worden; sie haben gezeigt, daß der Endpunkt der Reaktion sowohl am Verschwinden der Eigenfärbung des Eisen-Thiosulfatkomplexes wie auch an der Entfärbung von Methylenblaulösung und gewisser Ferri-Enolverbindungen gut erkennbar wird. Allerdings müssen bestimmte eng begrenzte Versuchsbedingungen eingehalten werden, die später — im Anschluß an sehr wenig günstige Urteile von Rupp, Wegner und Maihs[1869b]) sowie Kolthoff und Tomiček[1869d]) über dies Verfahren — von Jellinek und Czerwinski[1889]) noch genauer festgelegt worden sind. Man sieht aus den zuletzt erwähnten Versuchen, daß die Reaktion zwischen Thiosulfat und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ keineswegs so glatt verläuft wie die Tetrathionatbildung durch Jod, und daß dies demnach „allgemein" jedenfalls nicht durch $FeCl_3$ ersetzbar ist. Über ein Verfahren zur Titration von Eisen(3)salzen mit Thiosulfat in Gegenwart von KJ und wenig CuJ vergleiche Hahn und Windisch[1871]).

Komplexbildung.

Ganz ähnlich, wie das SO_3''-Ion zeigt auch das S_2O_3''-Ion starke Neigung zur Komplexbildung. Dies ergibt sich aus der Tatsache, daß eine Reihe wenig löslicher Thiosulfate, die bei Zusatz von wenig S_2O_3''-Lösung zu entsprechenden Metallsalzlösungen ausgefällt werden (z. B. beim Silber oder Blei), sich in überschüssigen Alkalithiosulfatlösungen wieder auflösen, und daß aus diesen Lösungen dann vielfach gut kristallisierte Doppelthiosulfate

$$R_x{}^{I}M_y{}^{I}(S_2O_3)_{\left(\frac{x+y}{2}\right)} \text{ oder } R_x{}^{I}M_y{}^{II}(S_2O_3)_{\left(\frac{x}{2}+y\right)}$$

zu erhalten sind. Das Komplexbildungsvermögen des S_2O_3''-Ions ist sogar so erheblich, daß Alkalithiosulfatlösungen eine große Zahl sonst wenig löslicher Metallverbindungen (AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, Ag_2O, PbJ, $PbSO_4$, HgCl, HgBr, HgJ, HgO, CuCl, CuBr, CuJ usw.) leicht aufzulösen vermögen*), wobei dann eben die löslichen Metall-Alkalithiosulfatkomplexe entstehen. Dieser Vorgang zeigt, daß in den Lösungen der Metallthiosulfatkomplexe die Konzentration der Metallionen $M^{\cdot}$ oder $M^{\cdot\cdot}$ nicht so groß ist, daß das (sehr geringe) Löslichkeitsprodukt von $M^{I}X$ oder $M^{II}X_2$ erreicht werden kann. Dementsprechend ist es dann auch nicht möglich, in den komplexen Thiosulfatlösungen die darin enthaltenen Metalle durch die üblichen analytischen Reaktionen nachzuweisen. Wie groß die Neigung des S_2O_3''-Ions zur Kom-

*) Bei Auflösung von Oxyden in Thiosulfatlösungen tritt alkalische Reaktion ein.

plexbildung ist, ergibt sich aus Messungen über die Dissoziation von Silberthiosulfatkomplexen (dieses Handbuch Band II, 1, 729), welche zu den „Beständigkeitskonstanten"

$$\frac{[Ag(S_2O_3)_2]'''}{[Ag'][S_2O_3'']^2} = 0{,}98 \cdot 10^{13} \text{ und } \frac{[Ag(S_2O_3)_3]'''''}{[Ag'][S_2O_3'']^3} = 3{,}45 \cdot 10^{13}$$

führten. Beim Silber haben nur die Cyanidkomplexe noch größere Beständigkeit als die Thiosulfatkomplexe, während die Beständigkeitskonstante für $(Ag(CNS)_2)$ nur 6.10^9 und für $(Ag(NH_3)_2)$ $1{,}6 \cdot 10^7$ beträgt.

Die Metall-Alkalithiosulfate, welche meist gut kristallisieren, sind vom präparativen Standpunkt sehr vielfach untersucht worden; sie treten auf bei Ag^I, Au^I, Cu^I, Pb^{II}. Hg^I und Bi^{III}. Nähere Angaben sowie Literatur über die einzelnen Verbindungen finden sich bei den betreffenden Metallen (siehe den Schluß dieses Abschnittes). Bemerkenswert ist, daß Cu^{II} keine Komplexbildung zeigt, es wird vielmehr durch S_2O_3'' zunächst zu Cu^I reduziert, welches dann in den Komplex eintritt. Die Cuprothiosulfate zeichnen sich durch besonders verwickelte Formeln aus, die noch der Aufklärung bedürfen. In der Hitze werden die Metallthiosulfate sowie auch die Metall-Alkalithiosulfate meist unter Abscheidung der entsprechenden Sulfide zersetzt. Über die Verwertung der Komplexbildungsfähigkeit der Thiosulfate siehe S. 533.

Komplexe Thiosulfate von Cu: Bd. II, 1, 557; von Ag: Bd. II, 1, 714 und 727; von Au: Bd. II, 1, 798; von Pb: Bd. III, 2, 702; von Bi: Bd. III, 3, 664 dieses Handbuches.

Analyse. Zur Erkennung der Thiosulfate kann vor allen Dingen ihre Zersetzung durch Säuren unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von SO_2 dienen. Nicht zu verdünnte Lösungen geben mit $Ba^{··}$ einen weißen Niederschlag (siehe oben: Löslichkeit von BaS_2O_3 (S. 523)), der aber infolge Übersättigungserscheinungen leicht ausbleibt und von Säuren unter Schwefelabscheidung zersetzt wird. $Sr^{··}$ gibt keinen Niederschlag (Unterschied von SO_3''); $Ag^·$ und $Pb^{··}$ liefern weiße Niederschläge, die im Überschuß des Thiosulfates löslich sind und sich beim Stehen oder Kochen infolge von Sulfidbildung schwärzen (Unterschied gegen SO_3''). Cu''-Lösungen geben mit neutralen Thiosulfatlösungen einen gelben, mit salzsauren einen weißen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit, schnell beim Erhitzen, schwärzt. Diese Reaktion läßt nach Riesenfeld und Grünthal[1738a]) noch 0,1 mg S_2O_3'' im ccm erkennen. Charakteristisch ist auch die durch $Fe^{···}$ erzeugte Rotviolettfärbung, die in schwachsauren Lösungen allmählich verschwindet. Die Entfärbung von Jodlösungen kann nur dann auf Thiosulfat zurückgeführt werden, wenn man feststellt, daß die geprüfte neutrale Lösung bei der Reaktion auch neutral bleibt; wird sie sauer, so kann die Entfärbung durch S'' oder SO_3'' bedingt sein. Weitere besondere Reaktionen siehe z. B. bei Fresenius, Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 1919, Seite 361 ff.

Durch geeignete Verbindung der angeführten Reaktionen läßt sich auch Thiosulfat neben Sulfit finden. Sind neben SO_3'' und S_2O_3'' auch noch Sulfide vorhanden, so lassen diese sich durch Zusatz von $Zn^{··}$ ausfällen, worauf man im Filtrat SO_3'' und S_2O_3'' nachweist. Über den Nachweis von Thiosulfaten neben Polythionaten vgl. bei diesen, S. 582.

Die quantitative Bestimmung von Thiosulfat erfolgt am einfachsten maßanalytisch mit Jodlösung. Von Kurtenacker und Bittner[1890]) ist ein elegantes Verfahren ausgearbeitet worden, um S_2O_3'', SO_3'' und S'' nebenein-

ander jodometrisch zu bestimmen; es beruht darauf, daß Sulfite durch Formaldehyd in das durch Jod nur langsam angreifbare $CH_2O \cdot HSO_3'$ übergeführt werden, während S'' durch $Zn^{\cdot\cdot}$ gefällt werden kann. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Thiosulfat führt man es in Sulfat über, was zweckmäßig mit alkalischer Bromlösung geschieht.

Konstitution. Ihrer Zusammensetzung nach ist die Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ eine Schwefelsäure, in der ein Atom O durch S ersetzt ist. Da H_2SO_4 — im Sinne der älteren Strukturchemie — zwei verschiedene Arten von Sauerstoffatomen enthält, so sind auch für $H_2S_2O_3$ zwei Strukturformeln denkbar

$$\begin{matrix} O & & OH \\ & \gg S \lt & \\ O & & OH \end{matrix} \qquad \underset{\text{I}}{\begin{matrix} S & & OH \\ & \gg S \lt & \\ O & & OH \end{matrix}} \qquad \underset{\text{II}}{\begin{matrix} O & & SH \\ & \gg S \lt & \\ O & & OH \end{matrix}}$$

In der Tat glaubte Drechsel[1787]) einmal, zwei Isomere der Thioschwefelsäure erhalten zu haben. Außer diesen beiden Formeln sind noch mehrere andere Strukturformeln vorgeschlagen und durch allgemeine Gesichtspunkte (Wertigkeit des Schwefels) oder einzelne Reaktionen gestützt worden, z. B. $O = S \lt \begin{matrix} OH \\ O-SH \end{matrix}$ (Michaelis[1891])) oder $H-\overset{II}{S}-\overset{II}{S}-O-O-O-H$ (Spring[1747])).

Als dann später Alkylthiosulfate $RNaS_2O_3$ nach den Reaktionen

$$Na_2S_2O_3 + C_2H_5Br = C_2H_5 \cdot S_2O_3 \cdot Na + NaBr \text{ (Bunte[1788])},$$

$$C_2H_5SH + Na_2S_2O_3 + 2J = C_2H_5S_2O_3Na + NaJ + HJ \text{ (Spring[1747]))}$$

dargestellt werden konnten, und als man fand, daß äthylthioschwefelsaures Natrium durch Säuren in Mercaptan und Sulfat, durch Natrium in Mercaptan und Sulfit gespalten werden kann, durch Salpetersäure aber zu Äthylsulfonsäure und Schwefelsäure oxydiert wird, da schien die Bindung des Alkyls an Schwefel bewiesen und man nahm ziemlich allgemein für die Thioschwefelsäure die Formel $\begin{matrix} O & & SH \\ & \gg S \lt & \\ O & & OH \end{matrix}$ an.

Diesen Konstitutionsbeweisen wandelbarer anorganischer Verbindungen (vgl. auch Gutmann[1892])) steht man heute etwas zweifelnd gegenüber und zieht die Wernersche Formulierung $\left[\begin{matrix} O \\ SSO \\ O \end{matrix}\right] R_2^I$ vor, die aber die Reaktionen der Thioschwefelsäure, insbesondere ihre Beziehungen zur schwefligen Säure nicht zum Ausdruck bringt.

Anwendungen der Thiosulfate. Das Natriumthiosulfat ist ein Produkt der chemischen Großindustrie und findet vielfach praktische Anwendung. Im Haushalt, in Bleichereien und bei der Papierfabrikation dient es als „Antichlor" zur Zerstörung der schädlich wirkenden Bleichmittelreste (Chlorkalk usw.). Infolge seines Lösungsvermögens für Silberhalogenide ist es im Hüttenbetriebe zum Ausziehen chlorsilberhaltiger abgerösteter Silbererze verwendet worden. Derselben Eigenschaft verdankt es seine Benutzung in der photographischen Technik als „Fixiersalz" zum Herauslösen des unveränderten Bromsilbers aus den belichteten und „entwickelten" Platten, wodurch sie ihre

Lichtempfindlichkeit einbüßen, also „fixiert" werden. Thiosulfat ist ferner verwendet worden zur Herstellung gewisser technischer Formen von Metallsulfiden (Sb_2S_3, HgS), in der Farbstoffabrikation (Methylenblau) und in der Färberei als Beize, sowie auch in der Druckerei. Eine hervorragende Rolle haben die Thiosulfate als Zwischenprodukte bei den Verfahren zur Rückgewinnung des Schwefels aus den Rückständen des Le Blancschen Sodaverfahrens gespielt. Ferner sind sie früher als Reduktionsmittel für Chromate in der Gerberei angewandt worden.

In der analytischen Praxis ist Natriumthiosulfat eine der meistbenutzten Maßflüssigkeiten bei allen jodometrischen Methoden; es ist ferner vielfach vorgeschlagen und benutzt worden zu mancherlei Metallfällungen und -Trennungen (Fällung von Al, Zr, Ti, Cr; Trennung des Th von seltenen Erden) und schließlich soll es in der qualitativen Analyse als Ersatz von Schwefelwasserstoff gelegentlich Anwendung finden können.

Die Angaben über die einzelnen Metallthiosulfate findet man in den anderen Bänden dieses Werkes nach folgendem Ausweis:

Bd. II, 1: **Li:** S. 138; **Na:** S. 272; **K:** S. 382; **Rb:** S. 432; **Cu:** S. 557; **Ag:** S. 714 u. 727; **Au:** S. 798.
Bd. II, 2: **Mg:** S. 63; **Ca:** S. 130; **Sr:** S. 224; **Ba:** S. 271; **Zn:** S. 366; **Cd:** S. 481 u. 505.
Bd. III, 1: **Sa:** S. 288; **Tl:** S. 429.
Bd. III, 2: **Pb:** S. 702.
Bd. III, 3: **NH_4:** S. 299; **Bi:** S. 664.
Bd. IV, 1, 2: **U:** S. 942.
Bd. IV, 2: **Mn:** S. 727.

Dithionsäure, $H_2S_2O_6$ und Dithionate.

(A. Schulze.)

Die Dithionsäure, auch Unterschwefelsäure und bisweilen Dithioschwefelsäure genannt, wurde früher zu den Polythionsäuren gerechnet, unter denen man die Säuren des Schwefels der allgemeinen Form $H_2S_nO_6$ ($n = 2 - 6$) verstand. Die hierin einbegriffene Dithionsäure ($n = 2$) zeigt aber ein von den eigentlichen Polythionsäuren gänzlich verschiedenes Verhalten, sodaß man sie — worauf neuerdings besonders Riesenfeld und Feld[1791]) hingewiesen haben — nicht mehr zu den Polythionsäuren rechnen darf, sondern streng von ihnen trennen muß.

Die Gründe für diese Auffassung sind folgende: Während die Dithionsäure durch Oxydation von Schwefeldioxyd gebildet wird, und somit in ihre Oxydationsstufe zwischen diesem und Schwefeltrioxyd steht, werden die Polythionsäuren durch Reduktion von Schwefeldioxyd gebildet. Ferner ist bekannt [1801]), daß die Polythionsäuren mit höherem Schwefelgehalt sich in solche mit geringerem Schwefelgehalt abbauen lassen. So gibt z. B. Pentathionsäure mit Alkalien ein Schwefelatom ab, wobei Tetrathionat entsteht; Sulfite nehmen ein weiteres Schwefelatom heraus unter Bildung von Trithionat. Es gelingt aber nicht, dieses in Dithionat auf ähnlichem Wege überzuführen. Man kennt zwar ein Mittel, die Trithionsäure in alkalischer Lösung zu entschwefeln, nämlich das Kaliumcyanid; hierbei entsteht aber nicht die zu er-

wartende sehr beständige Dithionsäure, sondern nur deren Zersetzungsprodukte, Sulfat oder Sulfit.

Bildung der Dithionsäure und der Dithionate.

Die Dithionsäure, die im Jahre 1819 von Welter und Gay-Lussac[1792]) entdeckt worden ist, entsteht in Form ihrer Salze, wenn schweflige Säure auf höhere Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt, Ruthenium oder Mangan einwirkt. Insbesondere das wasserhaltige gefällte Mangandioxyd ist für die Herstellung der Dithionate geeignet. Die naheliegende Annahme, daß die Reaktion nach der Gleichung $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$ verlaufe, ist nicht zutreffend, weil sich neben dem Dithionat immer viel Sulfat bildet. Zur Aufklärung der Reaktion hat J. Meyer[1793]) eine Reihe von Versuchen ausgeführt, wobei er zu der Auffassung kam, daß bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Mangandioxyd zunächst eine Reduktion zu Manganioxyd stattfindet, aus dem primär Manganisulfit entsteht, welches sich dann im Sinne der Gleichung

$$Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$$

zersetzt. Das gebildete Mangansulfit soll sich zu Sulfat oxydieren. Es ist dann aber von Marino[1793a]) darauf hingewiesen worden, daß diese Auffassung die Bildung äquimolekularer Mengen von Dithionat und Sulfat fordere, was mit den Versuchen nicht im Einklang ist. In der Tat konnten nun J. Meyer und Schramm[1793b]) durch neuere Versuche nachweisen, daß zwischen dem Dithionat und dem gebildeten Sulfat feste Beziehungen nicht bestehen, daß aber mit zunehmender Temperatur die Bildung von Dithionat dem Sulfat gegenüber stark zurücktritt. Demnach nehmen sie nunmehr an, daß neben der in der bereits formulierten Weise verlaufenden Bildung von Dithionat über Manganisulfit eine davon unabhängige Oxydation

$$MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$$

verläuft. Die experimentell festgestellte Tatsache, daß nach Ablauf der Reaktion zwischen MnO_2 und SO_2, wenn man die freie schweflige Säure durch ein indifferentes Gas verdrängt, kein Sulfit in der Lösung nachweisbar ist (trotz völligen Ausschlusses von Sauerstoff), erklärt sich dadurch, daß bei der Reduktion von MnO_2 zu Mn_2O_3 Schwefelsäure entsteht, die Manganosulfit in das Sulfat verwandelt und SO_2 freimacht.

Auch Manganioxyd oder Manganihydroxyd liefern mit schwefliger Säure Dithionat, indem sich nach Meyer und Schramm[1793b]) zuerst Manganisulfit bildet, das in der oben angegebenen Weise in Manganosulfit und Manganodithionat zerfällt. Daneben aber tritt in wechselnden Mengen ein Zerfall im Sinne der Gleichung $Mn_2(SO_3)_3 \rightarrow MnSO_3 + MnSO_4 + SO_2$ ein. Wie die bei diesen Reaktionen entstehenden Salze der Dithionsäure rein erhalten werden, wird unten gezeigt. Auch durch Kochen von Alkalisulfitlösungen mit MnO_2 sollen Alkalidithionate entstehen [1800]); ebenso bildet sich $Na_2S_2O_6$ durch Erhitzen von äthylthioschwefelsaurem Natrium $\genfrac{}{}{0pt}{}{(C_2H_5)S}{NaO}\!\!>\!SO_2$ auf 100° (Bunte[1788])).

Läßt man auf die Hydroxyde des dreiwertigen Eisens, Nickels oder Kobalts, die schwächere Oxydationsmittel sind als das entsprechende Manganoxyd, schweflige Säure einwirken, so entsteht gleichfalls Dithionat. So erhält

man z. B. beim Einleiten von Schwefeldioxyd in aufgeschlemmtes Ferrihydroxyd (nach [1794]) eine rote Lösung von $Fe_2(SO_3)_3$ nach der Gleichung:

$$2\,Fe(OH)_3 + 3\,SO_2 = Fe_2(SO_3)_3 + 3\,H_2O.$$

Die rote Farbe geht aber bald in eine blaßgrüne über, indem Ferrisulfit in Ferrodithionat und Ferrosulfit zerfällt.

$$Fe_2^{III}(SO_3)_3 = Fe^{II}(S_2O_6) + Fe^{II}(SO_3).$$

Bei dieser Reaktion findet *keine* Sulfatbildung statt.

Auch Nathriumthiosulfat kann zu Dithionat oxydiert werden, und zwar wie *Nabl*[1797]) gezeigt hat, durch Wasserstoffperoxyd. Wenn eine 33 proz. Natriumthiosulfatlösung langsam mit der (nach folgender Gleichung) berechneten Menge Wasserstoffperoxyd versetzt wird, so verläuft die Reaktion nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_3 + 7\,H_2O_2 = 2\,Na_2SO_4 + H_2S_2O_6 + 6\,H_2O;$$

durch überschüssiges Wasserstoffperoxyd wird die Dithionsäure zu Schwefelsäure oxydiert.

$$H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2\,H_2SO_4.$$

(Vgl. hierzu Reaktion zwischen Thiosulfat und H_2O_2, S. 527.)

Die elektrolytische Oxydation von Sulfitlösungen führt nach den Untersuchungen von *Förster* und *Frießner* und *Frießner*[1798]) gleichfalls zum Teil zum Dithionat, zum Teil aber auch zu Sulfat.

$$1)\quad 2\,SO_3'' + O + H_2O \rightarrow S_2O_6'' + 2\,OH' \qquad 2)\quad SO_3'' + O \rightarrow SO_4''.$$

Die Bildung des letzten findet bei niedrigerem Anodenpotential als die des ersten statt. Um erhebliche Mengen von Dithionat zu erhalten, muß man daher das Anodenpotential steigern, was dadurch geschehen kann, daß man entweder als Anode Bleidioxyd wählt oder aber platiniertes Platin, das vorher anodisch mit Sauerstoff beladen wurde und welches das dadurch erlangte Potential eine Zeitlang beibehält. Die Elektrolyse erfolgt in neutraler oder alkalischer Lösung an anodisch vorpolarisierter platinierter Platinanode bei + 0,64 bis + 0,78 Volt. Hierbei können bis 47 Proz. des Stromes zur Dithionaterzeugung verbraucht werden. Die folgende Tabelle läßt die Verhältnisse gut übersehen.

Elektrolyt: 125 ccm einer Lösung mit 380 g $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ auf 1 Liter.
Stromstärke 0,17 Amp., $D_A = 0{,}01$ Amp/qcm; Kathode platiniert.

Vorbehandlung der Anode	Klemmenspannung in Volt	Anodenpotential in Volt	Stromausbeute
5 Min. m. 0.03 A/qcm platiniert und dadurch kathodisch polarisiert	1,440—1,480	+ 0,319 bis + 0,353	0% Dithionat 100% Sulfat
Dieselbe Anode, frisch nachplatiniert und dann m. 0,015 A/qcm 40 Stunden in reinster Natronlauge anodisch vorpolarisiert.	1,820—1,890	+ 0,642 bis + 0,785	47% Dithionat 53% Sulfat
Dieselbe Anode ohne Nachplatinierung vorübergehend mit 0,03 A/qcm kathodisch polarisiert	1,510—1,620	+ 0,411 bis + 0,521	8% Dithionat 92% Sulfat

Bemerkenswert ist, daß das Dithionat an der Anode nicht nennenswert oxydiert und an der Kathode nicht reduziert wird. Erhöhung der Temperatur scheint die Dithionatbildung zu begünstigen. Bisulfitlösungen geben bei Elektrolyse nie Dithionat.

Dithionsäure bildet sich auch bei der Oxydation von Schwefligsäure, Thiosulfat oder Trithionat durch $KMnO_4$ in saurer Lösung[1796]), doch ist das Wesen dieser Reaktionen, bei denen mit der Mitwirkung von intermediär gebildetem MnO_2 zu rechnen ist, nicht aufgeklärt. In alkalischer Lösung bildet Permanganat nur Sulfat.

Andere Dioxyde, wie PbO_2, BaO_2 sowie auch Na_2O_2 geben mit Schwefligsäure Sulfate.

Die Darstellung der Dithionate

erfolgt zweckmäßig [1792]) durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Mangandioxyd. Dies wird in fein gepulvertem Zustande in Wasser aufgeschlämmt und unter Kühlung mit Schwefeldioxyd behandelt, bis fast vollständige Lösung eingetreten ist. Natürlich kann man auch gefälltes Mangan(4)-hydroxyd verwenden, das sich leichter löst. Die filtrierte Lösung, die Mangandithionat, Mangansulfat und Mangansulfit enthält, wird mit einem Überschuß von Bariumhydroxyd gefällt und dann mit Kohlendioxyd behandelt und gekocht, wobei überschüssiges $Ba^{\cdot\cdot}$ niedergeschlagen wird. In Lösung verbleibt nur Bariumdithionat. Nach dem Entfernen des Niederschlages durch Filtration dampft man die Lösung ein und erhält so kristallisiertes Bariumdithionat. Um aus diesem die Lösung der freien Dithionsäure zu gewinnen, zersetzt man seine Lösung mit der berechneten Menge von Schwefelsäure, entfernt das abgeschiedene Bariumsulfat und dampft die Lösung im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure ein bis zu einem spez. Gew. von 1,347. Bei weiterer Konzentration tritt Zersetzung der Dithionsäure in Schwefelsäure und Schwefeldioxyd ein.

Aus dem Bariumsalz läßt sich durch Doppelzersetzung mit Natriumsulfat das sehr beständige Natriumsalz gewinnen. Dies läßt sich auch unmittelbar erhalten aus der in der oben angegebenen Weise elektrolytisch oxydierten Natriumsulfitlösung[1798]), indem man die bis zur Erschöpfung des Sulfites elektrolysierte Lösung eindampft und die abgeschiedenen Kristalle des Natriumdithionates von den leicht verwitternden Natriumsulfatkristallen trennt. Über Doppelsalze und isomorphe Gemische der Dithionsäure liegen mancherlei Angaben vor[1810]).

Eigenschaften der Dithionsäure.

Weder das Hydrat der Dithionsäure, $H_2S_2O_6$, noch das Anhydrid konnten bisher in reinem Zustande hergestellt werden; man kennt nur ihre wässerigen Lösungen, die sich jedoch nicht über das spez. Gew. 1,347 konzentrieren lassen. Welcher Gehalt diesem spez. Gew. entspricht, ist nicht bekannt. Die Dithionsäurelösungen sind wasserklar, geruchlos und schmecken stark sauer.

Von ihren physikalischen Eigenschaften ist nur das Leitvermögen näher untersucht worden.

Molares Leitvermögen von Dithionsäurelösungen bei 25°

$v =$	4	8	16	32	64	128	256	512	1024 l
$\mu_v =$	720	726	754	773	790	806	815	822	829 rec. Ohm.

(Ostwald[1808a])).

Das **äquivalente** elektrische Leitvermögen wurde bei 25⁰ von Hertlein[1799]) bestimmt:

v =	43,2	86,4	172,7	345,4	690,9	1381,8 l
λ_v =	392,0	402,1	409,0	416,4	420,4	422,4 rec. Ohm.
x =	0,90	0,92	0,94	0,95	0,96	0,97

Unter x sind die nach der Formel $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ berechneten Dissoziationsgrade verzeichnet, wobei $\lambda_\infty = 437{,}3$ gesetzt wurde. Aus dem Leitvermögen verschiedener Dithionate, wobei $\lambda_\infty = 437{,}3$ gesetzt wurde, hat Hertlein die Wanderungsgeschwindigkeit von $\frac{1}{2}\ S_2O_6''$ bei 25^0 zu 88,8—91,8 berechnet.

Die Frage, ob der Dithionsäure die Formel HSO_3 oder $H_2S_2O_6$ zukommt, ist lange Zeit zweifelhaft gewesen [1808a—e]) und auch jetzt noch durchaus nicht mit Sicherheit entschieden. Kolbe[1808b]) versuchte vergeblich, aus der Dithionsäure saure Salze, Doppelsalze oder Äthersalze herzustellen und schloß aus seinen Erfahrungen auf eine einbasische Dithionsäure(HSO_3). Ostwald[1808a]) dagegen vertritt auf Grund der Änderungen des elektrischen Leitvermögens des Natriumdithionates mit zunehmender Verdünnung (s. S. 540) nach seiner bekannten Regel die Auffassung, daß die Dithionsäure zweibasisch ist. Hierfür sprechen auch andere Leitfähigkeitsmessungen sowie die Gefrierpunkte von Dithionatlösungen (s. S. 540), die J. Meyer[1793]) bestimmt hat. Hiernach und auch wohl in Analogie mit den Polythionsäuren ist es üblich geworden, die Dithionsäure als zweibasisch zu betrachten.

Chemische Eigenschaften. Versucht man die Dithionsäurelösungen bei gewöhnlicher Temperatur über das bereits erwähnte spez. Gew. 1,347 im Vakuum über konz. H_2SO_4 zu konzentrieren, oder erwärmt man sie, so tritt die Zersetzung $H_2S_2O_6 = H_2SO_4 + SO_2$ ein. Im übrigen sind die verdünnten Lösungen aber recht beständig, erleiden allerdings bei Luftzutritt langsame Oxydation. Auch andere Oxydationsmittel, Salpetersäure, Permanganat, Chlor scheinen in der Kälte nur langsam einzuwirken; bei energischer Oxydation bildet sich natürlich Schwefelsäure. Von Reduktionsmitteln (Na-Amalgam, Zink) wird Dithionsäure zu Schwefligsäure reduziert.

Thermochemische Daten. Zur Berechnung der thermochemischen Daten von Dithionsäure und Dithionaten ging J. Thomsen[1811]) von der Beobachtung aus, daß der Zerfall von Kaliumdithionat in K_2SO_4 und SO_2 ohne Wärmetönung erfolgt; es ist demnach die Bildungswärme von $K_2S_2O_6$ (fest) aus den Elementen gleich der Summe der Bildungswärmen von K_2SO_4 (fest) + SO_2 (Gas) = (K_2, S_2, O_6) = 415 720 cal.

Außerdem hat Thomsen die Lösungswärme von $K_2S_2O_6$ zu — 13010 cal und die Neutralisationswärme der Dithionsäure ($H_2S_2O_6$, 2 KOH · aq) zu + 27 070 cal bestimmt. Mit Hilfe dieser Zahlen kommt er zu den folgenden Werten:

Bildung von Dithionsäure (in Lösung) aus den Elementen:

$$(S_2, O_6, H_2, aq) = +279440 \text{ cal},$$

Bildung von Dithionsäure durch Oxydation von Schwefligsäurelösung:

$$(2\ SO_2 \cdot aq, O) = +53520 \text{ cal},$$

Bildung von Dithionsäure aus Schwefelsäure und Schwefligsäure:

$$(SO_3 \cdot aq, SO_2 \cdot aq) = -10110;$$

ihre Zersetzung entwickelt also + 10 110 cal.

Aus dem Unterschied der Bildungswärmen von Dithionsäurelösung und (2 Molen) Schwefelsäurelösung ergibt sich die Wärmetönung der Oxydation von Dithionsäure zu Schwefelsäure zu + 73 740 cal.

Eigenschaften der Dithionate.

Die einzelnen Dithionate sind bereits bei den betreffenden Metallen behandelt worden (vgl. das Verzeichnis S. 541); es sollen daher an dieser Stelle nur allgemeine und vergleichende Angaben folgen.

Kristallform. Die durchweg gut kristallisierenden Dithionate zeigen Isomorphiebeziehungen, die in der folgenden Zusammenstellung zum Ausdruck kommen: (Fock bei Klüss[1802])).

1. Gruppe: $R_2S_2O_6$; Hexagonal-tetart.: K-, Rb-, Tl-salz.
2. „ $R_2S_2O_6 \cdot 2\,H_2O$; Rhombisch.: Na-, Li-, Ag-salz.
3. „ $R_2S_2O_6 \cdot 4\,H_2O$; Hexagonal-tetart.: Pb-, Sr-, Ca-salz.
4. „ $R_2S_2O_6 \cdot 6\,H_2O$; Asymmetrisch.: Mg-, Zn-, Cd-, Ni-, Mn-salz.

Die Salze von Cu ($5\,H_2O$), Fe($7\,H_2O$) und Co ($8\,H_2O$) sind triklin wie die 4. Gruppe, aber weder unter sich noch mit dieser isomorph. Das Bariumsalz, $BaS_2O_6 \cdot 2\,H_2O$, das selbst monoklin ist, bildet mit dem Lithiumsalz nur monokline Mischkristalle, dagegen mit dem Natrium- sowie mit dem Silbersalz z. T. monokline, z. T. rhombische Mischkristalle, so daß hier also Fälle von Isodimorphie vorliegen.

Kristalloptik. Es ist bemerkenswert, daß die Dithionate von K, Ca, Sr, Pb Zirkularpolarisation zeigen (Pape[1802a]), Bichat[1802a]). Brechungsindices und Charakter der Doppelbrechung von Dithionaten sind von Topsoe und Christiansen[1802b]) gemessen worden; vgl. die einzelnen Salze.

Chemisches Verhalten. Alkali- und Erdalkalidithionate sind in fester Form völlig luftbeständig und haltbar, wogegen viele Metallsalze z. T. zerfließlich, z. T. zersetzlich sind. Werden die festen Salze mit starken Säuren behandelt, so tritt natürlich Zerfall der freigemachten Dithionsäure ein.

Alle Dithionate sind gut in Wasser löslich; man kennt daher von ihnen keine Fällungsreaktionen. Die Lösungen der Alkali- und Erdalkalimetallsalze sind auch in der Hitze völlig beständig, die Metallsalzlösungen zersetzen sich z. T. beim Kochen, z. T. schon bei etwa 50^0 unter Abgabe von SO_2 und Bildung von Sulfat. Die angesäuerten Dithionatlösungen verhalten sich wie die Lösungen der freien Dithionsäure (s. oben).

Die Dichte von Kaliumdithionatlösungen hat Hertlein[1799]) bestimmt: In der folgenden Tabelle steht unter $^0/_0$ die Menge wasserfreien Salzes in 100 g Lösung, unter V das Volumen in l, das 1-Grammäquivalent des Salzes enthält, unter d die Dichte der Lösung bezogen auf Wasser von 20^0 und unter M. V. das Molarvolumen des gelösten Salzes.

$^0/_0$	V	d $^{20}/_{20}$	M. V.
5,618	2,043	1,03860	80,685
3,003	3,890	1,02045	79,284
1,183	9,992	1,00804	77,728

Das molare Lösungsvolumen nimmt mit steigender Verdünnung ab; es ist viel kleiner als das Molarvolumen des festen Salzes, das nach der Dichte von 2,2783 104,64 beträgt (Hertlein[1799])).

Für die relative Zähigkeit (bezogen auf Wasser derselben Temp. = 1) von Kaliumdithionatlösungen mit 1-Grammäquivalent Salz in v l fand Hertlein[1799]) bei 25⁰:

v =	2	4	8
η =	1,013	1,007	1,006

Ein Vergleich mit den Polythionaten zeigt, das die Zähigkeit mit dem Schwefelgehalt zunimmt.

Für die Gefrierpunkte von Dithionatlösungen liegen Messungen von J. Meyer[1793]) vor.

	Salzmenge in g	Wasser in g	Gefrierp.-Ern. ⁰C	Ber. Molar.-Gew.
BaS_2O_6	0,1670	81,31	0,022	173
	0,6103	83,81	0,062	215
	1,3772	88,05	0,132	220
$Na_2S_2O_6$	0,2031	84,51	0,060	73,5
	0,4663	85,99	0,133	75 3
	1,1714	89,96	0,321	74,6

Da das Molekulargewicht von BaS_2O_6 297,4 und das des $Na_2S_2O_6$ 188,3 beträgt, so sprechen diese Zahlen für einen (nicht vollständigen) Zerfall in 2 oder 3 Ionen und somit für die Formel $H_2S_2O_6$ der Dithionsäure.

Die Lichtbrechung von Dithionatlösungen für die gelbe Natriumlinie n_d bei 20⁰ hat Hertlein gemessen und daraus die spezifischen (r) und Molarrefraktionen (R) nach den Formeln $r_1 = (n - 1)/d$ und $r_2 = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) d$ sowie $R_1 = Mr_1$ und $R_2 = Mr_2$ berechnet, wo M das Molargewicht des betreffenden Salzes und d die Dichte der Lösung sind.

	$K_2S_2O_6$		$Ba_2S_2O_6$	
	4,686 %	5,553 %	9,229 %	11,390 %
d	1,0320	1,0380	1,0822	1,1831
n_D	1,33768	1,33856	1,34414	1,34691
r_1	0,2104	0,2111	0,1712	0,1713
r_2	0,1246	0,1246	0,0991	0,0990
R_1	50,17	50,32	50,88	50,88
R_2	27,71	29,71	29,43	29,42

Die Zahlen für das äquivalente elektrische Leitvermögen ($^1/_2$ $R_2S_2O_6$ in v l) von Dithionatlösungen bei 25⁰ sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt (rec. Ohm).

v	$K_2S_2O_6$	$Na_2S_2O_6$	BaS_2O_6	BaS_2O_6	$Tl_2S_2O_6$
	λ	λ	λ	λ	λ
32	129,0	116,5	90,8	91,4	131,7
64	137,0	123,4	103,0	102,5	141,9
128	143,8	128,2	113,4	113,2	151,7
256	149,0	131,2	123,2	123,6	160,2
512	153,9	134,7	131,7	131,7	166,7
1024	157,3	138,6	138,8	137,7	170,6
λ_∞	163,8	144,1	149,5	148,3	176,9
	Hertlein[1799])	Ostwald[1808a])	Walden[1812])	Hertlein[1799])	Franke[1813])

Für die Konstitution der Dithionsäure nahm Mendelejeff[1814]) die Formel

$$\begin{array}{l} S^{VI}O_2(OH) \\ | \\ S^{VI}O_2(OH) \end{array}$$

an, während Michaelis[1814b])

$$(OH)\cdot O\cdot \overset{IV}{S}\cdot O\cdot O\cdot \overset{IV}{S}\cdot O\cdot (OH)$$

vorzog.

Über Analyse von Dithionaten siehe Nachtrag.

Die einzelnen Dithionate sind an anderen Stellen dieses Werkes behandelt, worüber die folgende Zusammenstellung Auskunft gibt:

Li: II, 1; 138 — — **Na**: II, 1; 276 — — **K**: II, 1; 383 — — **Rb**: II, 1; 432 — — **NH$_4$**: III, 3; 300.

Ca: II, 2; 141 — — **Sr**: II, 2; 225 — — **Ba**: II, 2; 276 — — **Zn**: II, 2; 366 — — **Cd**: II, 2; 481 — — **Hg**: II, 2; 608.

Ce: III, 1; 205 — — **La**: III, 1: 253 — — **Pr**: III, 1; 270 — — **Y**: III, 1; 331 — — **Tl**: III, 1; 429.

Pb: III, 2; 703.

V: III, 3; 724.

Cr: IV, 1, 2; 170 — — **UO^{II}**: IV, 1, 2; 945.

Mn: IV, 2; 730.

Polythionsäuren und Polythionate.

(A. Kurtenacker.)

Zu den Polythionsäuren zählt man die Trithionsäure $H_2S_3O_6$, die Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$ und die Pentathionsäure $H_2S_5O_6$. H. Debus[1]) glaubte in der Wackenroderschen Flüssigkeit noch eine vierte Säure, nämlich die Hexathionsäure $H_2S_6O_6$ aufgefunden zu haben. Nach neueren Untersuchungen scheint die Säure aber nicht zu existieren. Die von Debus untersuchten Flüssigkeiten dürften Gemische von Penthathionsäure mit kolloid gelöstem Schwefel gewesen sein (F. Raschig[2]), E. H. Riesenfeld und G. W. Feld[3])).

Die Dithionsäure oder Unterschwefelsäure $H_2S_2O_6$ (siehe S. 534), die eine den Polythionsäuren analoge Zusammensetzung hat, weicht hinsichtlich ihrer Bildungsweise und aller ihrer Eigenschaften grundlegend von den eigentlichen Polythionsäuren ab, so daß man sie jetzt nicht mehr zu diesen zählt (F. Raschig[4]), E. H. Riesenfeld und G. W. Feld[3]), F. Foerster und A. Hornig[5])). In der letzten Zeit glaubt F. Raschig[2]) allerdings aus der Bildung von Unterschwefelsäure bei der Oxydation der Trithionsäure mit Permanganat schließen zu müssen, daß doch eine mehr als rein formale Beziehung zwischen der Dithionsäure und den Polythionsäuren besteht.

Geschichtliches. Die Trithionsäure wurde von Langlois[6]) entdeckt, als er in der Absicht, die Thioschwefelsäure herzustellen, auf eine gesättigte Lösung von Kaliumbisulfit in der Wärme Schwefelblumen einwirken ließ. Er sah die Säure nach ihrer Zusammensetzung (S_3O_5) als Verbindung von Unterschwefelsäure (S_2O_5) und Schwefel an und nannte sie deshalb Schwefel-Unterschwefelsäure.

Die Tetrathionsäure wurde zuerst von M. J. Fordos und A. Gélis[7]) durch Einwirkung von Jod auf Thiosulfat erhalten und Doppeltschwefel-Unterschwefelsäure genannt.

Die Namen Tri- und Tetrathionsäure sind von Berzelius[8]) vorgeschlagen worden.

Pentathionsäure: Die Bildung einer neuen Säure bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefeldioxyd wurde bereits von Dalton[9]) und von Thomson[10]) beobachtet. Die Zusammensetzung der Säure ermittelte Wackenroder[11]). Die Salze der Pentathionsäure sind nach vielfachen unbefriedigenden Versuchen verschiedener Forscher[12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22]) zuerst von H. Debus[1]) in einwandfreier Weise rein dargestellt worden.

Bildung der Polythionate.

Die Polythionate bilden sich nach Debus[1]) überall da, wo in Gegenwart von Wasser schweflige Säure mit fein verteiltem Schwefel zusammenkommt, also wenn man z. B. Schwefeldioxyd auf eine Suspension von fein verteiltem Schwefel in Wasser einwirken läßt. Dabei entstehen nach A. Colefax[23]) über Thioschwefelsäure als Zwischenprodukt die Tri- und Tetrathionsäure, nach E. Josephy[24]) Pentathionsäure. Nach einer ähnlichen Reaktion bilden sich Polythionsäuren bei der Zersetzung von schwefliger Säure bei höherer Temperatur (F. Foerster und F. Lange[25])), ferner bei der Einwirkung von Wasser auf Schwefel (J. Myers[26]), M. E. Gripon[27]), Brugnatelli und Pellogio[28])). Außerdem entstehen Polythionsäuren bei der Verseifung von Chlorschwefel (siehe S. 548), sowie von Schwefelstickstoff[30]), bei der Zersetzung von Phosphorsulfid[29]) usw.

Für die Herstellung der Polythionate am wichtigsten sind die Bildungsweisen in der Wackenroderschen Flüssigkeit und bei der Zersetzung und Oxydation von Thiosulfat. Diese sollen nachstehend behandelt werden, ebenso die theoretisch interessanten Erscheinungen bei der Hydrolyse von Chlorschwefel.

Wackenrodersche Flüssigkeit*).

Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd wirken bei völliger Abwesenheit von Wasser in gasförmigem oder verflüssigtem Zustand aufeinander nur unter Bildung von Schwefel ein, entsprechend der Gleichung: $2H_2S + SO_2 = 2H_2O + 3S$. Auch in absolut alkoholischer Lösung bilden sich keine Polythionsäuren (E. Heinze[31]), S. de Lucca und J. Ubaldini[32]), E. Noack[33]), W. R Lang und Ch. M. Carson[34])).

Die Polythionsäuren entstehen aber neben Schwefel und anderen Produkten, wenn Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Gegenwart von Wasser miteinander in Berührung gebracht werden (Wackenrodersche Flüssigkeit[11])).

Leitet man Schwefelwasserstoff in die wässrige Lösung von schwefliger Säure, so erhält man eine reichlichere Ausbeute an Polythionsäure als wenn man umgekehrt Schwefeldioyd zu Schwefelwasserstoffwasser hinzufügt. Die Bildung der Pentathionsäure erfolgt, wie Debus[1]) zuerst klar erkannte, über ein labiles Zwischenprodukt, das sich nur langsam in Pentathionsäure umsetzt, wobei Schwefeldioxyd frei wird. Durch neuerliches Einleiten von Schwefelwasserstoff kann dann eine weitere Menge Pentathionsäure erzeugt werden

*) Vgl. auch Kolloidaler Schwefel, S. 632 ff.

usw. Zur Erzielung möglichst günstiger Resultate ist es daher zweckmäßig, den Schwefelwasserstoff in die schweflige Säure mit Unterbrechung einzuleiten.

Den Erfolg dieser Arbeitsweise zeigen folgende von Debus erhaltene Resultate.

Zeit der Behandlung mit Schwefelwasserstoff	Erhalten Kaliumtetrathionat		Kaliumpentathionat
I. 3—4 Stunden	6	:	1
II. Zwei Tage, jeden Tag $1^1/_2$—2 Stunden	6	:	2,5
III. Acht Tage, jeden Tag ungefähr 2—3 Stunden	6	:	4,8

Die richtig hergestellte Wackenrodersche Flüssigkeit läßt sich auf dem Wasserbade bis zum spezifischen Gewicht 1,30 eindampfen, ohne daß Zersetzung der Polythionsäuren eintritt, es scheiden sich jedoch reichliche Mengen Schwefel während des Eindampfens ab. Die konzentrierte Lösung ist mehrere Monate unzersetzt haltbar. Im Vakuum kann man die Flüssigkeit noch weiter konzentrieren, und erhält dann eine farblose, ölartige, stark saure Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Sie enthält nach Debus Wasserstoff und Schwefel im Atomverhältnis 2:5,12, ein Wert, der mit früheren Analysen von Kessler[12]), Takamatsu und Smith[15]), sowie Lewes[17]) übereinstimmt.

Eine im Anorg.-chem. Institut der Deutschen Techn. Hochschule Brünn auf Veranlassung von A. Kurtenacker durchgeführte Analyse einer Wackenroderschen Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,225 ergab einen Gehalt von etwa 4,5 g $H_2S_4O_6$ und 31,5 g $H_2S_5O_6$ in 100 ccm. Trithionsäure, schweflige Säure oder Thioschwefelsäure waren nicht vorhanden.

Kessler[12]) gibt folgende Tabelle für die Zusammensetzung von Wackenroderscher Flüssigkeit von verschiedenem spez. Gew. an, wobei die Polythionsäuren als S_5O_5 berechnet sind:

Spez. Gew.	Prozente S_5O_5
1,233	32,1
1,320	41,7
1,474	56,0
1,506	59,7

Die Vorgänge, die in der Wackenroderschen Flüssigkeit zur Bildung der Polythionsäuren führen, wurden außer von Debus in neuerer Zeit von E. Heinze[31]), sowie von E. H. Riesenfeld und G. W. Feld[3]) eingehend untersucht. Die Verfasser kamen zu folgenden Resultaten: Bei der Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure bildet sich, wie schon oben erwähnt wurde, zunächst ein mit gelber Farbe lösliches, labiles Zwischenprodukt, das mit den Ausgangsstoffen im Gleichgewicht steht. Dieses Zwischenprodukt, das von Debus als unterschwefelige Säure S_2O_2, bzw. als lose Verbindung von S und SO_2 angesehen wurde, steht nach den neueren Untersuchungen in nahen Beziehungen zu der Thioschwefelsäure und geht leicht in diese über. Das Zwischenprodukt (s. S. 546) ist nach Riesenfeld und Feld dadurch gekennzeichnet, daß es mit Kupfersalz bei 0^0 nach einigem Stehen Fällung von Kupfersulfid gibt. Durch Schwefelwasserstoff wird die Verbindung unter Schwefelabscheidung zersetzt; läßt man sie bei Gegenwart eines kleinen Überschusses an Schwefeldioxyd stehen, so bilden sich Polythionsäuren. Es

gelingt aber nicht, die Polythionsäuren ohne gleichzeitige Abscheidung von Schwefel zu erhalten.

Einen näheren Einblick in die Beziehungen zwischen den Ausgangsstoffen und den Endprodukten in der Wackenroderschen Flüssigkeit gewähren die quantitativen, teils von Heinze[31]), teils von Riesenfeld und Feld[3]) ausgeführten Versuche: In Lösungen von schwefliger Säure von genau bekanntem Gehalt wurden gemessene Mengen Schwefelwasserstoff eingeleitet und die erhaltene Flüssigkeit nach längerem Stehen analysiert. Heinze verfuhr so, daß er in 130 ccm Wasser 0,01—0,04 g Mole SO_2 löste und zu diesen Lösungen bei 20° je 0,01 g-Mol H_2S im Laufe von 20 Minuten in möglichst gleichmäßigem Strom unter ständigem Schütteln zufügte. Um die Bildung von kolloid gelöstem Schwefel zu vermeiden, versetzte der Verfasser die SO_2-Lösungen von vornherein mit einer geringen Menge Lanthanchlorid als Ausflockungsmittel. Die Flüssigkeiten wurden 24 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit der Schwefel-

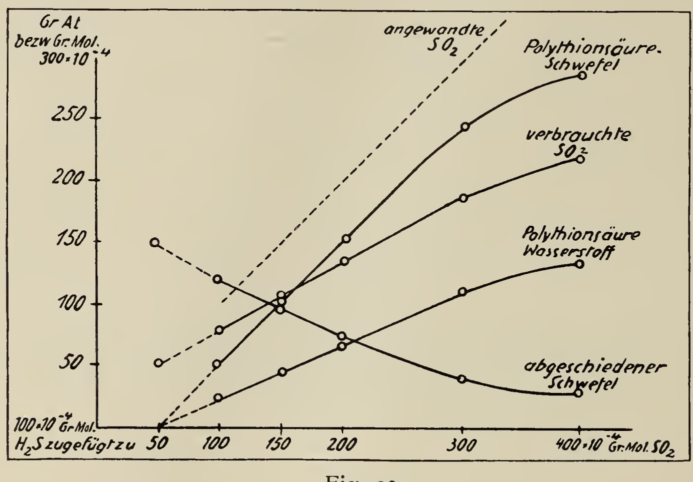


Fig. 29.

wasserstoff verbraucht war. Zur Analyse filtrierte man hierauf den ausgeschiedenen Schwefel ab und wog ihn nach der Reinigung mit Schwefelkohlenstoff. Aus der vom Schwefel befreiten Lösung wurde das SO_2 durch einen Stickstoffstrom abgeblasen, in einer vorgelegten Lauge aufgefangen und hier bestimmt. In der Lösung schied sich dabei neuerlich Schwefel ab, den man wie oben bestimmte. Im Filtrat wurde der Jodverbrauch, die Azidität und der Gesamt-Polythionatschwefel bestimmt. Aus den erhaltenen Zahlen konnte unter Zuhilfenahme von entsprechenden Korrektionsfaktoren die Zusammensetzung der Flüssigkeit berechnet werden, allerdings unter Vernachlässigung der etwa vorhandenen Trithionsäure.

Die Ergebnisse sind in Fig. 29 und 30 eingezeichnet.

Als Abszissen sind die g-Mol. SO_2 eingetragen, zu denen der Schwefelwasserstoff zugefügt wurde, als Ordinaten die g-Atome bzw. g-Mole der entstandenen Reaktionsprodukte. Aus der Abbildung Fig. 29 geht hervor, daß die Mengen des abgeschiedenen Schwefels mit zunehmender SO_2-Konzentration immer geringer werden. Dagegen nimmt zu der als Polythionsäure gebundene Wasserstoff und dementsprechend auch der als Polythionsäure in Lösung befindliche Schwefel, womit der steigende Verbrauch an schwefliger Säure

zusammenhängt. Fig. 30 zeigt, wie sich die Gesamtpolythionsäuremenge auf Tetra- und Pentathionsäure verteilt. Während die Tetrathionsäure mit größer werdender SO_2-Konzentration immer rascher zunimmt, um von einer bestimmten Konzentration ab der angewandten schwefligen Säure proportional anzusteigen, erreicht die erst schnell, dann immer langsamer ansteigende Pentathionsäure ein Maximum und nimmt bei höheren SO_2-Konzentrationen wieder ab. Dies erklärt sich daraus, daß die Pentathionsäure durch die schweflige Säure in zunehmendem Maße abgebaut wird im Sinne des Gleichgewichtes: $S_5O_6'' + SO_3H' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$ (siehe S. 563). Verlängert man die Kurven nach links bis zu ihren Schnittpunkten mit der zu $50 \cdot 10^{-4}$ g-Mol. SO_2 gehörigen Ordinate, so stellen die auf ihr erhaltenen Abschnitte sinngemäß den Endzustand des Systems $2\,H_2S + 1\,SO_2$ dar.

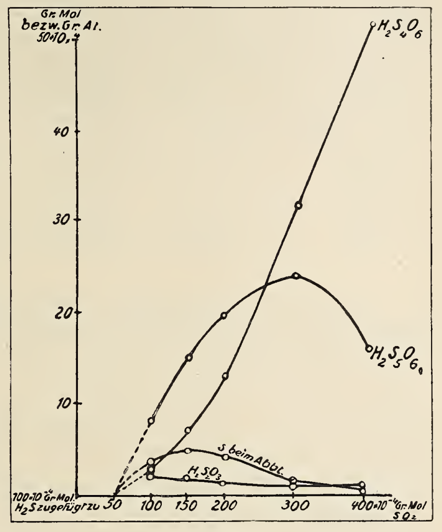


Fig. 30.

Durch besondere Versuche bewies Heinze, daß der kolloidale Schwefel sich bei den Reaktionen völlig indifferent verhält. Daher kann sich die Pentathionsäure nicht infolge von Schwefelaufnahme durch die Tetrathionsäure gebildet haben, wie dies Debus angenommen hatte. (Nach F. Demöff[93]) wird auch naszierender Schwefel von Tri- oder Tetrathionat nicht aufgenommen.)

Heinze bestätigte weiter die von Debus festgestellte Tatsache, daß eine mit überschüssiger schwefliger Säure hergestellte Wackenrodersche Flüssigkeit lange unzersetzt aufbewahrt werden kann, wenn man das Schwefeldioxyd nach etwa 1tägigem Stehen entfernt. Beläßt man die schweflige Säure aber in der Lösung, so tritt Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure ein, welche darauf zurückzuführen ist, daß die höheren Polythionate durch die schweflige Säure zu Trithionsäure abgebaut werden, welche alsbald zerfällt.

Riesenfeld und Feld[3]) verwendeten zu ihren Versuchen stets die gleiche Menge schwefliger Säure, nämlich 100 ccm n-Lösung und änderten die Menge des zugesetzten Schwefelwasserstoffs so, daß in den Endlösungen das Verhältnis des angewandten H_2S zu SO_2 in den Grenzen 1:10 bis 1:1 schwankte. Die zahlenmäßigen Ergebnisse der Versuche von Riesenfeld und Feld sind daher mit den auf etwas andere Art gewonnenen Resultaten von Heinze nicht streng vergleichbar.

Riesenfeld und Feld fanden, daß in den von ihnen erhaltenen Polythionsäurelösungen der S-Gehalt zum H·-Gehalt im Verhältnis H:S = 2:4,05 bis 4,30 steht, daß die Lösungen also sehr nahe die Zusammensetzung der Tetrathionsäure besitzen. Bezeichnet man die Gesamtpolythionsäure der Einfachheit halber mit Tetrathionsäure, so sind diese und der elementar abgeschiedene Schwefel die Hauptreaktionsprodukte der Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd. Man kann die abgelaufenen Reaktionen ohne

Berücksichtigung der Zwischenvorgänge durch die folgenden zwei Bruttogleichungen darstellen:

$$2\,H_2S + SO_2 = 3\,S + 2\,H_2O \qquad (A)$$
$$H_2S + 3\,SO_2 = H_2S_4O_6. \qquad (B)$$

Riesenfeld und Feld berechnen aus ihren Versuchen, wieviel von angewandten 100 Molen H_2S nach den Gleichungen A und B reagieren und kommen zu folgenden Werten:

$H_2S : SO_2$	Nach Gleichung (A)			Nach Gleichung (B)		
	H_2S	SO_2	S	H_2S	SO_2	$H_2S_4O_6$
1 : 10	46	23	69	54	163	54
1 : 5	56	28	84	44	133	44
1 : 3	63	32	95	37	111	37
1 : 2	66	33	99	34	101	34
1 : 1	82	41	123	18	53	18

Die Tabelle zeigt also, daß in jedem Falle ein beträchtlicher Teil des Schwefelwasserstoffs in Schwefel übergeht. Auch wenn ein zehnfacher Überschuß an Schwefeldioxyd angewendet wird, reagieren von 100 Molen Schwefelwasserstoff 46 unter Bildung von Schwefel, der Rest unter Bildung von Polythionsäuren. Mit abnehmendem Überschuß an Schwefeldioxyd sinkt die Ausbeute an Polythionsäuren sehr stark, was mit den gleichartigen Befunden von Heinze übereinstimmt.

Weitere Versuche, bei welchen Riesenfeld und Feld die einzelnen Polythionsäuren nebeneinander bestimmten, ergaben irreführende Resultate, da die angewendete Analysenmethode, wie sich später herausstellte, unzuverlässig ist (siehe [91]), [5]), [77])).

Die Ansichten der einzelnen Forscher über die Art der Bildung der Polythionate und der sonstigen Reaktionsprodukte in der Wackenroderschen Flüssigkeit gehen in einzelnen Punkten auseinander. Hauptsächlich besteht keine Übereinstimmung bezüglich der Annahmen über die Zusammensetzung des oben erwähnten Zwischenproduktes, das man trotz wiederholter Versuche bisher nicht isolieren konnte.

Riesenfeld und Feld[3]) (siehe auch E. H. Riesenfeld[35])) halten die labile Verbindung für das Schwefelmonoxyd oder für dessen Hydrat, welches sich nach der Gleichung $H_2S + 2\,SO_2 \rightleftarrows 3\,\{SO\} + H_2O$ bilden kann. Die Pentathionsäure würde aus dem Oxyd durch direkte Polymerisation entstehen: $5\,\{SO\} + H_2O = H_2S_5O_6$. Durch überschüssigen Schwefelwasserstoff dagegen wird das Zwischenprodukt in Schwefel übergeführt: $\{SO\} + H_2S = S_2 + H_2O$.

F. Raschig[2]) nimmt dasselbe Zwischenprodukt an, formuliert aber die primäre Gleichung folgendermaßen: $H_2S + SO_2 = SO + S + H_2O$. Er konnte nämlich feststellen, daß Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd (wenigstens bei Anwendung eines Überschusses des letzteren) im Molverhältnis 1 : 1 reagieren und nicht im Verhältnis 1 : 2, wie es die Riesenfeldsche Gleichung erfordern würde.

Nach F. Foerster und seinen Mitarbeitern, darunter Heinze, spielt die Sulfoxylsäure oder eine ihr nahe stehende Verbindung eine maßgebende Rolle beim Aufbau der Polythionate. Als primäre Reaktion wird angenommen: $H_2S + H_2SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_2 + H_2O$ [5]) (s. auch S. 548). Das Zwischenprodukt $H_2S_2O_2$ geht durch Schwefelwasserstoff in Schwefel über: $H_2S_2O_2 + H_2S \rightarrow 3\,S + 3\,H_2O$. Bei Anwesenheit eines Überschusses an SO_2 wird aber, wie F. Foerster und

E. Th. Mommsen[36]) genauer ausführen, zunächst Sulfoxylsäure gebildet: $H_2S_2O_2 + H_2SO_3 + H_2O = 3\,H_2SO_2$. Die letztere polymerisiert sich sofort zu Thioschwefelsäure: $2\,H_2SO_2 \rightarrow H_2S_2O_3 + H_2O$, die in saurer Lösung in Pentathionsäure übergeht: $5\,S_2O_3'' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,S_5O_6'' + 3\,H_2O$.

Gegen die Annahme der Sulfoxylsäure als Zwischenprodukt wenden Riesenfeld und Feld[3]), sowie Raschig[2]) ein, daß bisher kein Anhaltspunkt gefunden wurde, der für die Anwesenheit dieser Verbindung sprechen würde. Allerdings behauptete W. Spring[37]), daß eine Wackenrodersche Flüssigheit, die einen kleinen Überschuß an SO_2 enthält, Indigolösung entfärbe. Spätere Forscher konnten aber die Angabe von Spring nicht bestätigen[15]),[22]). Auch Heinze[31]) erhielt die Indigoreaktion nicht. Doch haben in der letzten Zeit I. Vogel und J. R. Partington[38]) bei einer ähnlichen Reaktion, nämlich der Zersetzung des Schwefelsesquioxydes (siehe S. 513.) mit Wasser neben Polythionsäuren, Schwefel usw. auch Sulfoxylsäure nachweisen und sogar in Form eines ihrer Salze isolieren können.

Die Polythionsäuren, außer der Pentathionsäure entstehen nach Foerster[5]), sowie nach Raschig[2]) erst sekundär durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Pentathionsäure:

$$S_5O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot},$$
$$S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}.$$

Von diesen Reaktionen verläuft die erste ziemlich rasch, die zweite dagegen recht langsam, sodaß in einer Wackenroderschen Flüssigkeit bei Gegenwart eines SO_2-Überschusses relativ viel Tetrathionsäure, dagegen wenig Trithionsäure vorhanden sein wird. Die letzte kann sich auch deshalb nicht anreichern, weil sie in saurer Lösung unbestandig ist und alsbald unter Bildung von Sulfat, Schwefel und Tetrathionat zerfällt.

Stellt man die Wackenrodersche Flüssigkeit nach Debus dar, indem man den Schwefelwasserstoff in Pausen in die schweflige Säure einleitet, so wird etwa gebildete Tetrathionsäure durch den Schwefelwasserstoff zum Teil immer wieder in Pentathionsäure übergeführt:

$$S_4O_6'' + H_2S = 2\,S_2O_3'' + S + 2\,H^{\cdot}$$
$$5\,S_2O_3 + 6\,H^{\cdot} = 2\,S_5O_6'' + 3\,H_2O$$ (siehe S. 565).

Eine von den obigen abweichende Ansicht über den Reaktionsverlauf in der Wackenroderschen Flüssigkeit wurde von Debus[1]) entwickelt. Der Hauptunterschied seiner Auffassung gegenüber den oben entwickelten besteht darin, daß nach Debus die Tetrathionsäure das primäre Reaktionsprodukt zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure ist: $3\,SO_2 + H_2S = H_2S_4O_6$. Die weiteren Vorgänge stellt sich Debus so vor, daß der Schwefelwasserstoff auf die Tetrathionsäure langsam unter Abspaltung von Schwefel einwirkt, der von weiterer Tetrathionsäure zum Teil unter Bildung von Pentathionsäure gebunden wird. Ein weiterer Teil des Schwefels soll sich aber in schwefliger Säure unter Bildung des labilen Zwischenproduktes lösen. Durch Polymerisation des letzteren soll dann wie bei den obigen Theorien der Hauptteil der Pentathionsäure entstehen.

Die Debussche Annahme der primären Bildung der Tetrathionsäure ist durchaus unbewiesen und außerdem unwahrscheinlich, da eine so hochmolekulare Reaktion kaum in einer Stufe stattfindet. Trotzdem zieht E. Josephy[24]) diese Reaktion in der letzten Zeit neuerlich zur Erklärung der Bildung der

Polythionate heran. Die Verfasserin glaubt die Vorgänge in der Wackenroderschen Flüssigkeit überhaupt ohne Zuhilfenahme nicht nachweisbarer Zwischenprodukte deuten zu können. Auf eigene diesbezügliche Versuche gestützt, nimmt sie an, daß die Pentathionsäure durch Einwirkung von Schwefeldioxyd und Wasser auf zunächst gebildeten Schwefel entsteht, entsprechend der Reaktionsgleichung: $5 S + 5 SO_2 + 2 H_2O \rightarrow 2 H_2S_5O_6$. Wie Foerster[39]) feststellt, findet eine solche oder ähnliche Reaktion wohl statt, doch ist sie aus einer Reihe von Teilvorgängen zusammengesetzt, bei denen Thiosulfat als nachweisbares Zwischenprodukt auftritt (vgl. S. 542).

Hydrolyse von Chlorschwefel.

Eine bemerkenswerte Analogie zu der Bildung der Polythionsäuren in der Wackenroderschen Flüssigkeit bilden die Vorgänge bei der Hydrolyse des Chlorschwefels, die von Foerster als Stütze seiner Auffassung der Vorgänge in der Wackenroderschen Flüssigkeit herangezogen werden. Der Chlorschwefel wird durch Wasser hauptsächlich in Schwefel, schweflige Säure und Salzsäure zersetzt, welchen Vorgang man durch die Gleichung $2 S_2Cl_2 + 2 H_2O = SO_2 + 3 S + 4 HCl$ darstellt. Außer den genannten Produkten entstehen aber stets kleine Mengen Schwefelsäure, ferner Polythionsäuren, darunter hauptsächlich Pentathionsäure[40]) und auch Thioschwefelsäure[41]). Carius[42]) faßt den Zersetzungsvorgang so auf, daß zunächst ein Zerfall in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Salzsäure eintritt nach der Gleichung: $S_2Cl_2 + 2 H_2O = H_2S + SO_2 + 2 HCl$.

Die Schwefelabscheidung soll dann erst auf die sekundäre Umsetzung zwischen H_2S und SO_2 zurückzuführen sein. Trifft das zu, so müssen hier ganz ähnliche Verhältnisse wie in der Wackenroderschen Flüssigkeit vorliegen, d. h. die Zersetzung des Chlorschwefels muß dieselben Produkte liefern, wie ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd unter den gleichen Bedingungen. Dies fand E. Noack[33]) in überraschender Weise bestätigt. Nach seinen Versuchen entstehen nicht nur qualitativ dieselben Zersetzungsprodukte wie in der Wackenroderschen Flüssigkeit, sondern auch ihre Mengenverhältnisse sind in beiden Fällen nahezu gleich, wie sich aus der folgenden Tabelle ergibt:

Von 100 S waren nach der Reaktion vorhanden als	0,7950 g S_2Cl_2 in 58,9 cm^3 H_2O nach 54^h	0,3872 g S_2Cl_2 in 28,7 cm^3 $NaC_2H_3O_2$ Lösung nach 48^h	$1 H_2S : 1 SO_2$ Nach Riesenfeld u. Feld Reaktionsdauer 60^h	$1 H_2S : 1 SO_2$ nach Heinze Reaktionsdauer 24^h
Schwefelsäure	3,2	2,4	etwa 0,9	0,0
Polythionsäuren . . .	35,7	35,2	36	28,3
Schweflige Säure . . .	0,7	2,3	4,5	10
Elementarer Schwefel .	60,4	60,1	59,5	60,0

Die Analogie zwischen dem Zerfall des Chlorschwefels und der Bildung der Polythionsäure in der Wackenroderschen Flüssigkeit bezieht sich auch auf das Auftreten eines labilen Zwischenproduktes, das sich mit H_2S und SO_2 im Gleichgewicht befindet und ganz analoge Eigenschaften aufweist, wie die in der Wackenroderschen Flüssigkeit primär entstehende Verbindung. Noack spricht derselben in Übereinstimmung mit Foerster die Zusammen-

setzung $H_2S_2O_2$ zu und formuliert dementsprechend die primäre Reaktion beim Zerfall des Clorschwefels folgendermaßen:

$$\begin{matrix} S-Cl & H\,OH \\ | & + \\ S-Cl & H\,OH \end{matrix} = \begin{matrix} S-OH \\ | \\ S-OH \end{matrix} + 2\,HCl.$$

Die weiteren Vorgänge sind die gleichen wie in der Wackenroderschen Flüssigkeit (siehe auch H. L. Olin [129]).

B. Neumann und E. Fuchs [13]) kommen zu annähernd den gleichen Ergebnissen wie Noack. Sie finden — bei Anwendung von viel Wasser — folgen de Zersetzungsprodukte des Chlorschwefels:

Abgeschiedener S	29,80	Proz.
kolloid. S	35,14	„
S als $H_2S_3O_6$	4,84	„
S als $H_2S_4O_6$	9,09	„
S als $H_2S_5O_6$ . . . . , .	18,26	„
S als H_2SO_4	1,00	„
S als H_2SO_3	0,31	„
S als H_2S	0,57	„

Die Werte für die einzelnen Polythionsäuren sind allerdings nicht sehr verläßlich, da ungenaue Analysenmethoden verwendet wurden (siehe auch S. 292 (S_2Cl_2)).

Läßt man den Zerfall des Chlorschwefels bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Schwefeldioxyd vor sich gehen, so erfolgt in Analogie zu den Vorgängen in der Wackenroderschen Flüssigkeit im ersten Falle eine vermehrte Bildung von Schwefel, im zweiten Falle eine Steigerung der Polythionatausbeute. Beides ist schon lange bekannt. So fand bereits Rose [41]), daß Chlorschwefel durch Schwefelwasserstoff in Schwefel und Salzsäure gespalten wird; M. Plessy [18]), Fordos und Gélis [40]), W. Spring [13]) und Debus [1]) stellten Penta-, Tetra- und auch Trithionat durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Chlorschwefel her und stellten fest, daß sich in diesem Falle fast kein Schwefel abscheidet. Fordos und Gélis erkannten bereits, daß die Pentathionsäure die primär gebildete Polythionsäure ist, durch deren Zerfall die anderen entstehen. Noack [33]) bestimmte die Zersetzungsprodukte des Chlorschwefels bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Wasser und Schwefeldioxyd quantitativ und erhielt folgende Zahlen:

Aus 100 Teilen S_2Cl_2-Schwefel waren entstanden bei Reaktion in	H_2S-Wasser	Wasser	SO_2-Lösung
Elementarer S, Teile . . .	136	60	Spuren
H_2SO_4-S, „ . . .	1,2	2,4	3,6
Polythionsäure-S, „ . . .	0,8	∾ 30	201

Überführung von Thiosulfat in die Polythionate.

Versetzt man eine Thiosulfatlösung mit Säure, so entsteht freie Thioschwefelsäure, die unter normalen Arbeitsbedingungen bei Zimmertemperatur zerfällt entsprechend der Gleichung: $H_2S_2O_3 = HSO'_3 + S + H^{\cdot}$. Außer

diesen Zersetzungsprodukten entstehen aber auch Polythionsäuren, darunter besonders Pentathionsäure (vgl. [44]) [1]) [31]) [45]) [46]) (vgl. auch S. 516).

Die Menge des in Polythionsäure übergehenden Anteiles hängt nach E. H. Riesenfeld und E. Grünthal[47]) hauptsächlich von der Azidität der Lösung ab und beträgt im günstigsten Falle etwa 15 Proz. der angewandten Thiosulfatmenge. Mit steigender Azidität nimmt die Polythionatausbeute rasch ab. Zu demselben Ergebnis führten im Anorg.-chem. Institute der Deutschen Technischen Hochschule Brünn von A. Czernotzky durchgeführte noch unveröffentlichte Versuche:

Millimole im Liter						
Angewendet		Entstanden				Unzersetzt
S_2O_3''	HCl	S_5O_6''	S_4O_6''	HSO_3'	S	S_2O_3''
204	298	10	2	129	128	40
202	626	4	3	174	175	7,5

Die Lösungen wurden nach 15stündigem Stehen analysiert.

Riesenfeld und Grünthal führen die Bildung der Pentathionsäure im Sinne von E. Josephy[24]) (siehe S. 547) auf die Wechselwirkung zwischen Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser zurück, richtiger ist wohl die von Raschig, Foerster und anderen vertretene Annahme, daß eine Polymerisation des Thiosulfates vorliegt: $5S_2O_3'' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows 2S_5O_6'' + 3H_2O$.

Auch diese Polymerisation wird zweifellos über ein Zwischenprodukt erfolgen, das nach Raschig[2]) die Zusammensetzung S_2O_2 hat, da er beobachtete, daß die entstehende Pentathionsäure aus Doppelmolekülen besteht, die einfach durch Zusammentritt von 5 Molekülen dieser Verbindung gebildet werden können.

Auch Riesenfeld und Grünthal beobachteten die Bildung eines mit gelber Farbe löslichen wenig stabilen Körpers, den sie als Verbindung des Oxydes S_2O_3 ansehen, nach F. Foerster und R. Vogel[130]) handelt es sich aber um ein komplexes Anion $[S_2O_3 \cdot SO_2]''$ (siehe unten).

Eine sehr auffallende Änderung des Reaktionsverlaufes tritt nach Th. Salzer[48]) ein, wenn man der Thiosulfatlösung vor dem Ansäuern eine geringe Menge Arsenit zusetzt. Es entsteht dann fast kein Schwefel und Schwefeldioxyd, dagegen werden, wie F. Raschig[2]) feststellte, fast 90 Proz. des Thiosulfates in Pentathionsäure übergeführt, wenn man 10 ccm n-Thiosulfat mit 10 ccm 0,1 n Natriumarsenit versetzt und 20 ccm 2 n-HCl zufügt. Antimon- und Zinnsalze haben nach Raschig eine ähnliche Wirkung wie Arsen, doch muß man größere Mengen zusetzen.

Außer durch Einwirkung von Säuren auf Thiosulfat bilden sich Polythionate und zwar besonders Trithionat auch durch Zersetzung von gewissen Doppelsalzen der Thioschwefelsäure, so nach W. Spring[29]), wenn man die Lösungen des Blei-Kalium-, Silber-Kalium- oder des Quecksilber-Natriumthiosulfates kocht: $2\,AgKS_2O_3 = Ag_2S + K_2S_3O_6$. Die Reaktionen verlaufen unvollständig.

Läßt man auf Thiosulfat Schwefeldioxyd einwirken, so entstehen ebenfalls reichliche Mengen an Trithionat*). In vielen Lehrbüchern und auch in

*) Hierher gehören auch die Darstellungsmethoden von Trithionat aus Bisulfit und Schwefel (Langlois[6]), Demöff[93])), sowie aus Sulfid, Bisulfit und Schwefeldioxyd (Chancel und Diacon[44])). Bei beiden Verfahren entsteht zunächst Thiosulfat, das, wie oben angegeben, weiter reagiert. (vgl. auch [130])).

neueren Abhandlungen wird hierfür folgende Reaktionsgleichung angegeben: $2S_2O_3'' + 3SO_2 = 2S_3O_6'' + S$ (vgl. u. a. [50], [77], [49]). Fordos und Gélis[51] erkannten aber bereits, daß sich bei der Reaktion auch Tetrathionat bildet und sie nahmen folgende Reaktionsgleichung an: $2S_2O_3'' + 3SO_2 = S_3O_6'' + S_4O_6''$ (siehe auch [52], [53], [4]). Nach Raschig[4] verläuft die Reaktion in zwei Stufen derart, daß sich zunächst Pentathionsäure bildet, welche erst sekundär zu den anderen Polythionsäuren abgebaut wird:

$$5\,S_2O_3'' + 3\,H_2SO_3 = 2\,S_5O_6'' + 3\,SO_3'' + 3\,H_2O$$
$$2\,S_5O_6'' + 3\,SO_3'' = S_3O_6'' + S_4O_6'' + 3\,S_2O_3''.$$

Da Arsenit die Pentathionatbildung aus Thiosulfat nach der ersten Reaktion katalytisch fördert, so bewirkt es auch einen vollständigeren und glatteren Verlauf der Gesamtreaktion, besonders in verdünnten Lösungen, die bei Abwesenheit von Arsen nur sehr träge Schwefeldioxyd aufnehmen (vgl. auch [2], [93]).

Die Thiosulfat-Lösung färbt sich beim Einleiten von Schwefeldioxyd intensiv gelb, welche Farbe allmählich verschwindet. In der gelben Lösung ist unmittelbar nach dem Einleiten des Schwefeldioxydes kein Polythionat nachzuweisen[93]. Debus[1] hält die gelbe Lösung für eine lockere Verbindung von S und SO_2, bzw. für freie unterschweflige Säure, S_2O_2, die durch überschüssige schweflige Säure stabilisiert wird. Nach neuen Untersuchungen von F. Foerster und R. Vogel[130] liegt aber das schon oben erwähnte komplexe Anion $[S_2O_3 \cdot SO_2]''$ vor (vgl. auch F. Foerster[5] [25]). Die Existenz dieses Anions wurde durch Darstellung der festen Verbindungen $K_2S_2O_3 \cdot SO_2$ und $Rb_2S_2O_3 \cdot SO_2$ bewiesen, die sich in wenig Wasser mit gelber Farbe lösen, sowie dadurch, daß eine Thiosulfatlösung auf Zusatz von etwa 1 Mol schwefliger Säure pro Mol Thiosulfat eine klare gelbe Flüssigkeit bildet, während eine geringere Menge schwefliger Säure alsbald Schwefelabscheidung hervorruft.

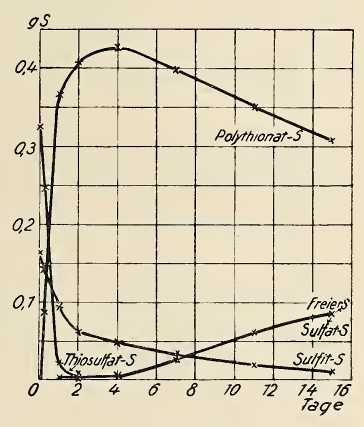


Fig. 31.

Läßt man die mit einer hinreichenden Menge schwefliger Säure versetzte gelbe Thiosulfatlösung stehen, so bilden sich, wie gesagt, Polythionsäuren. Foerster und Vogel[130] verfolgten diesen Umwandlungsvorgang genau. Sie mischten gleiche Volumina einer 0,5-m $Na_2S_2O_3$- und einer 0,5-m SO_2-Lösung bei 0° und schlossen je 20 cm³ der Mischung in mit Stickstoff gefüllte Röhrchen ein, die bei 30° aufbewahrt wurden. Von Zeit zu Zeit wurde der Inhalt eines Röhrchens analysiert. Man bestimmte den abgeschiedenen Schwefel, den Sulfit-, Thiosulfat-, Sulfat-, sowie den Polythionatschwefel, den letzteren aus der Differenz zwischen dem Gesamtschwefel und den vorher genannten Arten des Schwefels. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle (S. 552) und in Fig. 31 verzeichnet.

Man sieht, daß Thiosulfat- und Sulfitschwefel gemeinsam verschwinden, der erstere aber in überwiegender Menge, und daß sie dabei so gut wie ausschließlich Polythionat bilden. Eine reichlichere Schwefelabscheidung tritt erst ein, wenn längst alles Thiosulfat verschwunden ist; sie ist stets von der Entstehung etwa der gleichen Menge Sulfatschwefel begleitet, sowie einem

Zeit nach Beginn der Versuche in Tagen	Sulfit-S in g	Thiosulfat-S in g	Freier S in g	Sulfat-S in g	Polythionat-S in g
0	0,164	0,322	—	—	—
1/4	0,149	0,247	Spur	—	0,090
1	0,095	0,023	0,002	0,001	0,368
2	0,062	0,006	0,003	0,002	0,409
4	0,048	—	0,004	0,002	0,428
7	0,032	—	0,026	0,029	0,396
11	0,018	—	0,059	0,064	0,349
15	0,012	—	0,083	0,088	0,309

Herabgehen des Polythionatschwefels, ein Beweis, daß diese Schwefelabscheidung im wesentlichen vom Zerfall des Trithionats herrührt (vgl. S. 569).

Nach diesen Untersuchungen hat man sich die Bildung der Polythionate folgendermaßen vorzustellen: Auf Zusatz der schwefligen Säure zur Thiosulfatlösung bildet sich zunächst der Komplex $[S_2O_3 \cdot SO_2]''$, der mit seinen Komponenten im Gleichgewicht steht:

$$[S_2O_3 \cdot SO_2]'' \rightleftarrows S_2O_3'' + SO_2 \qquad a)$$

Das SO_2 setzt sich mit Wasser in das Gleichgewicht:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows SO_3H' + H^{\cdot} \qquad b)$$

Die aus dem Gleichgewicht a) stammenden S_2O_3''-Ionen reagieren mit den nach b) entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen unter Bildung von Pentathionsäure:

$5\ S_2O_3'' + 6\ H^{\cdot} \rightarrow 2\ S_5O_6'' + 3\ H_2O$. (Vgl. auch Raschig, S. 551).

Infolge Ablaufes dieser Reaktion werden die Gleichgewichte a) und b) dauernd gestört und es muß neues S_2O_3'' und $H^{\cdot}$ nachgeliefert werden. Das Bisulfition HSO_3' ist an der Umsetzung zunächst nicht beteiligt. Es tritt erst sekundär in Reaktion, indem es das Pentathionat zu Tetrathionat abbaut $S_5O_6'' + SO_3H' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H$. Auch das Tetrathionat wird von überschüssigem Bisulfit, allerdings langsam, angegriffen: $S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$ (siehe S. 563). In der Lösung werden also schließlich alle drei Polythionate vorliegen. Tatsächlich konnten Foerster und Vogel in dem obigen Versuch die drei Polythionate nachweisen, unter diesen das Tetrathionat in überwiegender Menge. Die eben gegebene Erklärung reicht hin, um die Ergebnisse der hier besprochenen Versuche zu erklären. Läßt man aber auf Thiosulfat einen erheblichen Überschuß an Bisulfit einwirken, so liegen die Verhältnisse etwas anders. In diesem Falle bildet sich hauptsächlich Trithionat, und zwar so rasch, daß eine Mitwirkung der sehr träge verlaufenden Reaktion: $S_4O_6'' + HSO_3' \rightarrow S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$ kaum in Frage kommt. Foerster und Centner[131]) (vgl. auch Foerster[132])) nehmen an, daß das Trithionat hier nicht auf dem Umwege über Penta- und Tetrathionat entsteht, sondern direkt durch Wechselwirkung zwischen Thiosulfat und Bisulfit nach der Gleichung:

$$S_2O_3'' + 4\ HSO_3' + 2\ H^{\cdot} \rightarrow 2\ S_3O_6'' + 3\ H_2O.$$

Durch schwache Oxydationsmittel wird das Thiosulfat zu Tetrathionat oxydiert nach dem Schema: $2\ S_2O_3'' + 2 \oplus = S_4O_6''$ (siehe auch S. 524ff.).

In diesem Sinne wirken sehr viele Oxydationsmittel, von denen die hauptsächlichsten genannt werden sollen:

1. Von den freien Halogenen oxydiert bekanntlich das Jod in neutraler oder saurer Lösung glatt und quantitativ zu Tetrathionat. In alkalischer Lösung bildet sich auch Sulfat. Brom und Chlor in Überschuß oxydieren zu Sulfat. Ist aber das Thiosulfat im Überschuß vorhanden, so bildet sich nach G. Lunge[54]) auch in diesem Falle viel Tetrathionat. Außerdem entstehen aber geringe Mengen Schwefelwasserstoff, Schwefel und Schwefelsäure als Nebenprodukte.

Die Halogensauerstoffsäuren führen das Thiosulfat ebenfalls zunächst in Tetrathionat über, in weiterer Folge entsteht Sulfat. Durch Jodsäure soll eine quantitative Oxydation zu Tetrathionat stattfinden, nach der Gleichung: $6S_2O_3'' + JO_3' + 6H^{\cdot} = 3S_4O_6'' + J' + 3H_2O$ ([55]), [56]), [57])). Die Reaktion verläuft aber nach C. F. Walker[58]) nicht glatt.

Halogencyanide oxydieren in saurer Lösung quantitativ zu Tetrathionat: $Hlg \cdot CN + 2S_2O_3'' + H^{\cdot} = Hlg' + CNH + S_4O_6''$.

In neutraler Lösung vollzieht sich folgende Reaktion:

$$3Hlg \cdot CN + 5S_2O_3'' + H_2O = 3Hlg' + 2CNH + CNS' + SO_4'' + 2S_4O_6''$$

(siehe [60]), [59]), [61])).

2. Wasserstoffsuperoxyd und Metallsuperoxyde führen das Thiosulfat in saurer Lösung quantitativ in Tetrathionat über entsprechend der Gleichung: $2S_2O_3'' + H_2O_2 + 2H^{\cdot} = S_4O_6'' + 2H_2O$ ([62]), [63])). (Bezüglich der Oxydation durch PbO_2, BaO_2 vgl. Chancel u. Diacon[14]); über die Kinetik der Reaktion vgl. S. 527.)

Läßt man das Wasserstoffsuperoxyd auf eine Natriumthiosulfatlösung einwirken, so wird die Lösung vorübergehend alkalisch und es bildet sich nach R. Willstätter[64]) kein Tetrathionat, sondern nur Trithionat nach der Gleichung: $2S_2O_3'' + 4H_2O_2 = S_3O_6'' + SO_4'' + 4H_2O$.

Nach Raschig[2]) vollzieht sich die Reaktion in folgenden zwei Phasen:

$$8S_2O_3'' + 4H_2O_2 = 4S_4O_6'' + 8OH'$$
$$4S_4O_6'' + 8OH' = 6S_2O_3'' + S_3O_6'' + SO_4'' + H_2O.$$

Durch überschüssiges Persulfat findet eine glatte Oxydation des Thiosulfates zu Tetrathionat statt, wendet man aber einen kleinen Überschuß an Thiosulfat an, so entsteht hauptsächlich Trithionat (vgl. H. Marshall[65]), J. E. Mackenzie und H. Marshall[66])).

3. Metallionen, die in eine niedrigere Wertigkeitsstufe überzugehen vermögen, oxydieren das Thiosulfat ebenfalls zu Tetrathionat. Hierher gehören z. B. das Cupri- und Ferriion.

$$2S_2O_3'' + 2Cu^{\cdot\cdot} = S_4O_6'' + 2Cu^{\cdot}$$
$$2S_2O_3'' + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} = S_4O_6'' + 2Fe^{\cdot\cdot}.$$

Die Reaktion zwischen Natriumthiosulfat und Kupferchlorid wurde bereits von Kessler[12]) zur Darstellung von Natriumtetrathionat empfohlen und wird in der letzten Zeit von F. Raschig[2]) ebenfalls zur Darstellung von Tetrathionat verwendet.

Bei der Umsetzung zwischen Ferrisalz und Thiosulfat färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend violett, wahrscheinlich infolge Bildung von Ferrithiosulfat [67]), [68]), [69]), [70]), [71]), [72]); die Kinetik dieser Reaktion ist S. 530 besprochen.

4. Bei der Elektrolyse wird das Thiosulfat an der Anode zu Tetrathionat oxydiert. Außerdem bilden sich nach P. Pierron[73]) Schwefel, Schwefelsäure, schweflige Säure und Trithionsäure als Nebenprodukte. Die Ausbeute an

Tetrathionsäure nimmt mit steigender Stromdichte rasch ab (siehe auch F. Faktor[74]). C. J. Thatcher[75]) zeigte, daß in neutralen Lösungen an platinierten Platinelektroden zwischen —0,75 und —0,95 Volt nur eine Oxydation des Thiosulfates zu Tetrathionat stattfindet, welches elektrolytisch nicht weiter oxydiert wird. In sauren Lösungen wird durch sekundäre chemische Zersetzung Sulfit, in alkalischen Lösungen Trithionat gebildet. Auch das Sulfat entsteht durch sekundäre Reaktion und nicht durch eine direkte Oxydation des Thiosulfates. Bezüglich des Mechanismus der Oxydation des Thiosulfates kommt der Verfasser ebenso wie Pierron zu dem Ergebnis, daß es sich um eine Oxydation durch Sauerstoffgas handelt nach der Gleichung: $2S_2O_3'' + {}^1/_2O_2 = S_4O_6'' + O''$. Die Reaktion wird durch das Platinschwarz der Elektrode katalytisch beschleunigt. (Vgl. auch S. 524).

Darstellung der Polythionate und Polythionsäuren.

1. Trithionat und Trithionsäure:

Aus Thiosulfat und Schwefeldioxyd: Man setzt zu 200 ccm einer bei 30⁰ gesättigten Lösung von Kaliumthiosulfat 20 ccm gesättigter schwefliger Säure zu. Nach etwa 1 Stunde, wenn die tiefgelbe Farbe der Lösung abgenommen hat, leitet man gasförmiges Schwefeldioxyd bis zur neuerlichen stark gelben Färbung ein. Beim Stehen an einem kühlen Ort scheidet sich reichlich Kaliumtrithionat ab, das durch Umkristallisieren aus 50proz. Alkohol in vollkommen reinem Zustande erhalten wird. Aus der Mutterlauge kann man durch weiteres Einleiten von Schwefeldioxyd neuerlich Kaliumtrithionat gewinnen. Ausbeute: Aus 200 ccm Kaliumthiosulfatlösung ca. 130 g $K_2S_3O_6$ (M. Plessy[51]), H. Hertlein[76]), F. Martin und L. Metz[49]), E. H. Riesenfeld, E. Josephy und E. Grünthal[77]), A. Kurtenacker und M. Kaufmann[79]), F. Raschig[2])).

Das Natriumtrithionat kann auf dem angegebenen Wege aus Natriumthiosulfat nicht dargestellt werden [82]), [83]).

Aus Natriumthiosulfat und Wasserstoffsuperoxyd: Man läßt zu einer gesättigten Lösung von Natriumthiosulfat unter guter Kühlung und andauerndem Rühren 30proz. Wasserstoffsuperoxyd zutropfen, bis die zunächst alkalisch gewordene Flüssigkeit neutral reagiert und beim Ansäuern klar bleibt. Nach starker Kühlung wird das ausgeschiedene Natriumsulfat abgesaugt und das Filtrat in Alkohol einfließen gelassen, wobei sofort rein weißes Natriumtrithionat ausfällt (R. Willstätter[64]), F. Raschig[2])).

Weitere Darstellungsmethoden siehe bei W. Spring[29]), G. Chancel und E. Diacon[44]), J. E. Mackenzie und H. Marshall[66]).

Eine wässerige Lösung von freier Trithionsäure erhält man, wenn man zu der kalt gesättigten Lösung des Kaliumsalzes in kleinen Anteilen die zur Fällung des Kaliums notwendige Menge Kieselfluorwasserstoffsäure[12]), Weinsäure oder Perchlorsäure[6]) zusetzt und dann von dem Kaliumsalz abfiltriert.

2. Tetrathionat und Tetrathionsäure:

Aus Thiosulfat und Jod: Man verreibt 50 g kristallisiertes Natriumthiosulfat mit 26 g Jod und 5 ccm Wasser in einer Porzellanschale zu einem Brei, versetzt mit 50 ccm Alkohol und filtriert nach 24 Stunden von dem ausgeschiedenen Natriumtetrathionat ab. Das Salz wird mit Alkohol jodidfrei gewaschen und aus warmem Wasser unter Zusatz von Alkohol umkristallisiert

Ausbeute ca. 20 g $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$ (Rose-Finkener[85]), N. v. Klobukow[84]), A. Kurtenacker und A. Fritsch[94])).

Nach Hertlein[76]) läßt man zu einer konzentrierten Lösung von Kaliumthiosulfat eine gesättigte Lösung von Jod in Jodkalium fließen und hört mit dem Jodzusatz auf, so lange noch etwas Thiosulfat vorhanden ist. A. Sander[86]) läßt umgekehrt Natrium- oder Kaliumthiosulfatlösung in alkoholische Jodlösung einfließen (siehe auch F. Martin und L. Metz[49]), F. Demöff[93])).

Bezüglich der Herstellung von Tetrathionat aus Thiosulfat und Persulfat vgl. J. E. Mackenzie und H. Marshall[66]), aus Thiosulfat und Kupfersulfat vgl. F. Raschig[2]).

Große Mengen Kaliumtetrathionat gewinnt man als Nebenprodukt bei der Darstellung von Kaliumpentathionat aus der Wackenroderschen Flüssigkeit.

Die freie Tetrathionsäure wird nach Keßler[12]) erhalten, indem man Bleitetrathionat — dargestellt aus Bleithiosulfat und Jod — mit Schwefelsäure zerlegt und den Überschuß an Schwefelsäure durch Bariumkarbonat entfernt. Fordos und Gélis[7]) versetzen Bariumtetrathionat — aus Bariumthiosulfat und Jod hergestellt — mit der berechneten Menge Schwefelsäure und konzentrieren nach dem Abfiltrieren von Bariumsulfat über Schwefelsäure. H. Debus[1]) stellt die freie Säure dar durch Mischung von Kaliumtetrathionat mit der berechneten Menge Weinsäure. Nach 2 Tagen filtriert man von dem ausgeschiedenen Weinstein ab.

3. Pentathionat und Pentathionsäure:

Aus der Wackenroderschen Flüssigkeit: Man leitet in je 2 l gesättigte schweflige Säure täglich 3 bis 4 Stunden lang Schwefelwasserstoff in langsamem Strome unter Eiskühlung ein, so lange bis auch nach 12stündigem Stehen der Schwefeldioxydgeruch nicht bemerkbar ist. Hierauf dampft man auf dem Wasserbade bis zum spez. Gew. 1,225 ein, filtriert vom Schwefel ab, versetzt mit der dem Polythionatgehalt (siehe S. 543) entsprechenden Menge Kaliumacetatlösung und stellt zur Kristallisation hin. Es kristallisiert zuerst Kaliumtetrathionat in prismatischen Kristallen, welche abgesaugt werden. Die folgende Kristallisation enthält meist fast reines Pentathionat in tafelförmigen Kristallen, später ist das Pentathionat wieder mit steigenden Mengen Tetrathionat und schließlich mit Kaliumsulfat verunreinigt. Die von H. Hertlein[76]), bzw. F. Martin und L. Metz[49]) angegebene Trennung der Tetrathionat- und Pentathionatkristalle auf Grund des spez. Gew. führt nur zum Ziele, wenn die einzelnen Kristalle lose und in größeren Exemplaren ausgefallen sind. Ausbeute: Aus 4 Litern gesättigter schwefliger Säure erhält man etwa 15 bis 20 g fast reines Kaliumpentathionat, sowie etwa 100 g mehr oder weniger tetrathionathaltiges Pentathionat. Aus den Mutterlaugen lassen sich durch Versetzen mit Alkohol und alkoholischer Kaliumacetatlösung weitere Präparate mit wechselndem Gehalt an Tetra- und Pentathionat gewinnen (Debus[1]), Kurtenacker und Bittner[87])).

Aus Natriumthiosulfat: Nach F. Raschig[2]) löst man 125 g Natriumthiosulfat in 150 ccm Wasser, gibt eine Lösung von 2,5 g As_2O_3 in möglichst starker Lauge zu, kühlt auf -10^0 ab und versetzt mit 200 ccm ebenfalls auf -10^0 abgekühlter Salzsäure (1,18). Der Niederschlag von Natriumchlorid wird sofort abgesaugt. Beim Stehen über Nacht scheidet sich Arsensulfid ab, das man abfiltriert. Man dampft nun im Vakuum bei 35 bis 40^0 ein bis zum spez. Gew. 1,6. Das ausfallende Natriumchlorid wird öfter ab-

filtriert. Man fällt nun mit Alkohol das Natriumpentathionat aus, und versetzt im Filtrat mit einer alkoholischen, mit Essigsäure angesäuerten Kaliumacetatlösung unter gutem Rühren. Das ausfallende Kaliumpentathionat wird abgesaugt und im Vakuum über Kaliumhydroxyd getrocknet. Ausbeute ca. 30 g $K_2S_5O_6$ und 10 g $Na_2S_5O_6$.

Durch Verwendung von reinem Kaliumthiosulfat als Ausgangsmaterial und von Kaliumbikarbonat (statt Kaliumacetat) zum Neutralisieren der von überschüssiger Salzsäure befreiten Flüssigkeit gelang es F. Foerster und K. Centner[131]), die Darstellung zu vereinfachen und die Ausbeute zu erhöhen.

Freie Pentathionsäure: Die konzentrierte Wackenrodersche Flüssigkeit enthält außer Pentathionsäure auch Tetrathionsäure, sowie Spuren Schwefelsäure (siehe S. 543). Eine von anderen S-Verbindungen freie wässrige Pentathionsäure erhält man aus Kaliumpentathionat durch Versetzen mit der berechneten Menge Weinsäure. Nach 2 Tagen filtriert man von dem Weinstein ab. Die Lösung enthält noch etwas Weinstein (Debus[1])).

Allgemeine Eigenschaften der Polythionsäuren und ihrer Salze.

Die freien Polythionsäuren sind in wasserfreiem Zustande unbekannt. Ihre konzentrierten wässerigen Lösungen sind syrupartige farb- und geruchlose, stark sauer schmeckende Flüssigkeiten.

Thermochemie:

Über die Bildungswärmen der Polythionsäuren liegen Angaben von Thomsen, Berthelot, sowie von Martin und Metz vor.

J. Thomsen[88]) fand für die Reaktion

$$2\,Na_2S_2O_3 \cdot aq + 2\,[J] = 2\,NaJ \cdot aq + Na_2S_4O_6 \cdot aq + 7{,}95\text{ Kal.}$$

Für die gleiche Reaktion erhielt M. Berthelot[90]) den Wert 8,72 Kal.

Thomsen[89]) berechnet aus seinem obigen Versuch die Bildungswärme der Tetrathionsäure in wässeriger Lösung zu

$$4\,[S]_{rh} + 3\,(O_2) + (H_2) = H_2S_4O_6 \cdot aq + 260{,}8\text{ Kal.}$$

Aus gewissen Regelmäßigkeiten bei den Schwefelsauerstoffverbindungen berechnet er dann aus dem Wert für Tetrathionsäure die entsprechenden Zahlen für Tri- und Pentathionsäure:

$$3\,[S]_{rh} + 3\,(O_2) + (H_2) = H_2S_3O_6 \cdot aq + 270{,}1\text{ Kal,}$$
$$5\,[S]_{rh} + 3\,(O_2) + (H_2) = H_2S_5O_6 \cdot aq + 251{,}5\text{ Kal.}$$

M. Berthelot[90]) untersuchte die Oxydation der Polythionate durch Brom und fand:

$$K_2S_3O_6 \cdot aq + 8\,Br \cdot aq + 6\,H_2O = 2\,KBr \cdot aq + 6\,HBr \cdot aq + 3\,H_2SO_4 \cdot aq + 162{,}6\text{ Kal,}$$
$$Na_2S_4O_6 \cdot aq + 14\,Br \cdot aq + 10\,H_2O = 2\,NaBr \cdot aq + 12\,HBr \cdot aq + 4\,H_2SO_4 \cdot aq + 271{,}0\text{ Kal,}$$
$$K_2S_5O_6 \cdot aq + 20\,Br \cdot aq + 14\,H_2O = 2\,KBr \cdot aq + 18\,HBr \cdot aq + 5\,H_2SO_4 \cdot aq + 362{,}6\text{ Kal.}$$

Hieraus ergeben sich für die Bildungswärmen der Polythionsäuren folgende Werte[90a])

$$3\,[S]_{rh} + 3\,(O_2) + (H_2) = H_2S_3O_6 \cdot aq + 272{,}9\ \text{Kal},$$
$$4\,[S]_{rh} + 3\,(O_2) + (H_2) = H_2S_4O_6 \cdot aq + 261{,}2\ \text{Kal},$$
$$5\,[S]_{rh} + 3\,(O_2) + (H_2) = H_2S_5O_6 \cdot aq + 266{,}3\ \text{Kal}.$$

F. Martin und L. Metz[49]) wählten zu einer möglichst genauen Bestimmung der Bildungswärmen der Kaliumsalze der Polythionsäuren die Methode der kalorimetrischen Verbrennung in der Berthelotschen Bombe. Sie erhielten die nachstehenden Zahlen:

$$2\,K_{(fest)} + 3\,S_{(fest)} + 3\,O_{2(gasf)} = K_2S_3O_6 + 401\ \text{Kal}\ [409{,}7\ (B), 405{,}9\ (Th)],$$
$$2\,K_{(fest)} + 4\,S_{(fest)} + 3\,O_{2(gasf)} = K_2S_4O_6 + 393\ \text{Kal}\ [397{,}2\ (Th)],$$
$$2\,K_{(fest)} + 5\,S_{(fest)} + 3\,O_{2(gasf)} = K_2S_5O_6 + 386\ \text{Kal}.$$

Die in Klammern befindlichen Zahlen sind aus den oben angegebenen Werten von Berthelot (B.), bzw. Thomsen (Th.) berechnet.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bisher nur an Tetrathionsäurelösungen gemessen und auch die diesbezüglichen Werte sind nicht absolut zuverlässig, da die Lösungen sich während des Stromdurchganges leicht zersetzen.

Nach W. Ostwald[91]) beträgt die molekulare Leitfähigkeit μ der Tetrathionsäure bei 25° bei den Verdünnungen:

v:	8	16	32	64	128	256	512	1024 l
μ:	729	748	773	788	808	822	830	843 rec. Ohm.

H. Hertlein[76]) erhielt folgende Werte für das Äquivalentleitvermögen bei 25° (berechnet auf $^1/_2\,H_2S_4O_6$):

v:	43,18	86,36	172,72	345,44	690,88	1381,76 l
λ:	383,4	394,7	404,1	414,6	425,2	432,1 rec. Ohm.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen wurde von H. Hertlein aus der Leitfähigkeit der Kaliumsalze berechnet. Sie beträgt für $^1/_2\,S_3O_6''$ 77,5, für $^1/_2\,S_4O_6''$ 71,7, $^1/_2\,S_5O_6''$ 65,3.

Innere Reibung: H. Hertlein[76]) bestimmte die innere Reibung von Kaliumpolythionat-Lösungen mittels des Ostwaldschen Apparates bei 25°. Die erhaltenen Werte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt. v bedeutet das Volumen in äquivalentem Maße, η den gefundenen relativen Reibungskoeffizienten und η_x den nach der Exponentialformel von Arrhenius aus der normalen Lösung berechneten.

$K_2S_3O_6$			$K_2S_4O_6$			$K_2S_5O_6$		
v	η	η_x	v	η	η_x	v	η	η_x
1	1,064		1	1,082		1	1,135	
2	1,027	1,032	2	1,046	1,040	2	1,062	1,065
4	1,015	1,016	4	1,018	1,020	4	1,030	1,032
8	1,008	1,008	8	1,009	1,010	8	1,015	1,016

Die nach der Formel berechneten Werte stimmen gut mit den gefundenen überein. Da der eine Bestandteil der Salze, das Metall, in allen Fällen der gleiche ist, so ist die Änderung der Reibung dem Einfluß des Säureradikals zuzuschreiben. Mit steigendem Schwefelgehalt nimmt die Reibung, wie ersichtlich, zu.

Molekularrefraktion: H. Hertlein[76]) maß die Refraktion der Kaliumsalzlösungen mit dem Pulfrichschen Refraktometer bei einer Temperatur von 20° unter Verwendung einer Natriumflamme als Lichtquelle. Die dritte Dezimalstelle der spezifischen Refraktion (r) schwankt etwa um eine Einheit Dieser Fehler wird natürlich proportional dem Molekulargewicht bei der Molekularrefraktion (R) wachsen. Unter r^2 und R^2 sind die nach der Quadratformel berechneten Werte der spezifischen und molekularen Refraktion angegeben.

Salz	Proz.	d	n	r	R	r^2	R^2
$K_2S_3O_6$	9,430	1,0625	1,34440	0,2394	64,76	0,1409	38,10
	7,668	1,0505	1,34218	0,2389	64,62	0,1412	38,20
$K_2S_4O_6$	13,720	1,0903	1,35249	0,2626	79,45	0,1543	46,68
	8,262	1,0529	1,34441	0,2623	79,34	0,1543	46,68
$K_2S_5O_6$	13,565	1,0858	1,35420	0,2834	94,81	0,1663	55,63
	7,953	1,0491	1,34521	0,2840	95,03	0,1668	55,82

Die Differenzen in der Molekularrefraktion (Δ) zwischen den einzelnen Salzen entsprechen der Atomrefraktion des zweiwertigen Schwefels:

	n-Formel	n^2-Formel
Δ ($K_2S_4O_6$, $K_2S_3O_6$)	= 14,70	8,53
Δ ($K_2S_5O_6$, $K_2S_4O_6$)	= 15,53	9,02

Beständigkeit der wässerigen Lösungen der freien Polythionsäuren: Sämtliche Polythionsäuren zersetzen sich in wässeriger Lösung mit der Zeit unter Bildung von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Schwefel und den anderen Polythionsäuren. Die Geschwindigkeit der Zersetzung steigt mit der Konzentration der Lösungen und der Temperatur. Unter sonst gleichen Bedingungen erfolgt die Zersetzung der Trithionsäure weitaus am raschesten. Die Lösung ist nur knapp nach der Herstellung vollständig rein. Schon nach einem Tage sind beträchtliche Anteile zerfallen. Durch Zusatz von anderen Mineralsäuren wird die Beständigkeit der Trithionsäure noch weiter herabgesetzt, während die beiden anderen Polythionsäuren durch Wasserstoffionen stabilisiert werden. (Debus[1]) Foerster und Hornig[5])). (Siehe auch S. 576).

Eigenschaften der Salze: Die Polythionsäuren sind starke zweibasische Säuren, deren Alkalisalze demnach in wässeriger Lösung neutral reagieren. Es sind mit Sicherheit nur sekundäre Salze bekannt. Th. Curtius und F. Henkel[92]) wollen zwar aus der Wackenroderschen Flüssigkeit saure Tetrathionate von Zink, Mangan und Kupfer erhalten haben; doch bedarf diese Angabe der Nachprüfung. Von den Salzen der Polythionsäuren sind die der Alkalien, darunter insbesondere die des Kaliums am besten bekannt.

Beständigkeit der festen Salze: Die Alkalisalze der Polythionsäuren sind in vollkommen reinem, wasserfreiem Zustande an trockener Luft sehr lange unzersetzt haltbar. Sind die Salze aber verunreinigt, besonders mit niederen Schwefelverbindungen, so tritt meist in kurzer Zeit Zersetzung ein, die dann nicht mehr aufzuhalten ist.

Die Salze der Erdalkalien und der schweren Metalle sind viel unbeständiger als die Alkalisalze, die Mercuro-, Mercuri- und Silbersalze sind überhaupt nicht darstellbar, da sie sich sofort nach ihrer Bildung unter Abscheidung des Metallsulfides oder von Doppelverbindungen desselben zersetzen.

Bei höherer Temperatur zerfallen alle Polythionate unter Bildung von Schwefel, Schwefeldioxyd und Hinterlassung von Metallsulfat. Wasserhaltiges Bariumpentathionat gibt außerdem Schwefelwasserstoff (Fordos und Gélis[40]). Kaliumtrithionat läßt sich längere Zeit auf 130° erhitzen, ohne daß Zersetzung eintritt, Kaliumtetrathionat beginnt schon bei 115° zu zerfallen und zwar entsteht Trithionat als intermediäres Zerfallsprodukt (F. Demöff[93]), F. Kessler[12]).

Sämtliche Polythionate lösen sich, soweit sie überhaupt herstellbar sind, in Wasser leicht auf. In Alkohol sind sie unlöslich.

Beständigkeit der wässerigen Lösungen: Die Lösungen der Salze zersetzen sich mit der Zeit mehr oder weniger rasch, indem sie unter Bildung verschiedener Zwischenprodukte schließlich in Schwefel, schweflige Säure und Sulfat übergehen. Die Lösungen der Alkalisalze sind am beständigsten.

Von den Salzen mit dem gleichen Metall sind die Trithionate am raschesten zersetzlich. In verdünnter Lösung bei Zimmertemperatur zeigen sie schon nach einem Tage merkliche Zeichen der Zersetzung, bei Siedehitze zerfallen sie in 2 Stunden vollständig. (Foerster und Hornig[5]), E. Josephy[24]).

Verdünnte Lösungen von Kaliumtetra- und Pentathionat sind in reinem Zustande bei Zimmertemperatur etwa 10—14 Tage unzersetzt haltbar.[86])[24])[93])[94]). Durch geringe Beimengungen von Thiosulfat oder Sulfit (J. E. Mackenzie und H. Marshall[66]), A. Sander[86])) wird die Beständigkeit jedoch außerordentlich stark vermindert. Die Beimengungen wirken als Katalysatoren. (Colefax[95]), Foerster und Hornig[5]), Sander[86])).

Auch Jodkalium setzt die Beständigkeit der Tetrathionatlösungen stark herab[2]), [84]), [86]). Lösungen, die gleichzeitig Tetra- und Pentathionat enthalten, sind viel beständiger als die Lösungen der reinen Einzelsalze.[1]) [79]). Mineralsäuren bewirken, wie schon oben angegeben wurde, eine Beschleunigung des Trithionatzerfalles, dagegen eine Erhöhung der Beständigkeit von Tetra- und Pentathionatlösungen.

Näheres über die Erscheinungen beim Zerfall der Polythionate siehe S. 567.

Chemisches Verhalten der Polythionationen.

Durch Hydroxylionen werden alle Polythionate zersetzt. Das Trithionat ist entsprechend seiner größeren Säureempfindlichkeit gegenüber Hydroxylionen widerstandsfähiger als die beiden anderen Polythionate. (Fordos und Gélis[96]). M. Berthelot[97])). Nach A. Kurtenacker und M. Kaufmann[81]) wird Kaliumtrithionat in 0,1 n-Lauge innerhalb 4 Stunden sehr wenig angegriffen, auch in n-Lauge ist die Zersetzung erst nach einem Tage vollständig. Tetrathionat und Pentathionat reagieren dagegen selbst mit 0,01 n- und schwächerer Lauge innerhalb kurzer Zeit praktisch quantitativ.

Die Art des Zerfalles der Polythionate hängt von der Hydroxylionenkonzentration der Lösung ab.

Trithionat zerfällt in schwach alkalischer Lösung (Kochen mit 0,1 n-Natriumkarbonat[2]), zum Teil auch in 0,1 n-Lauge bei Zimmertemperatur[81]) nach der Gleichung:

$$S_3O_6'' + 2\,OH' = S_2O_3'' + SO_4'' + H_2O$$ (Kessler[12])).

Beim Behandeln mit normaler oder stärkerer Lauge tritt Spaltung nach folgender Gleichung ein: $2S_3O_6'' + 6OH' = S_2O_3'' + 4SO_3'' + H_2O$. ([96]) [81]) [3])). Nach

F. Demöff[93]) erfolgt die Zersetzung mit Ammoniak bei niederer Temperatur hauptsächlich nach der zweiten, bei 100° ausschließlich nach der ersten Gleichung.

Tetrathionat reagiert mit 0,2 n- oder schwächerer Lauge bei Zimmertemperatur quantitativ nach der Gleichung:

$$4\,S_4O_6'' + 6\,OH' = 5\,S_2O_3'' + 2\,S_3O_6'' + 3\,H_2O$$ ([75]), [81]), [53])). (Siehe auch S. 579).

Durch stärkere Lauge, besonders beim Erwärmen, wird auch das zunächst gebildete Trithionat wie oben angegeben weiter zerlegt, so daß der Zerfall des Tetrathionates unter diesen Bedingungen insgesamt der nachstehenden Gleichung entspricht:

$$2\,S_4O_6'' + 6\,OH' = 3\,S_2O_3'' + 2\,SO_3'' + 3\,H_2O$$ ([96]), [98]), [99]), [3]), [81])).

Beim Kochen mit höchst konzentrierter Lauge bildet sich auch etwas Sulfid[98]).

Mit Natriumkarbonat, Ammoniak, Lithiumkarbonat und anderen schwach basischen Stoffen spaltet sich das Tetrathionat unter Bildung von Trithionat als Zwischenprodukt in Thiosulfat und Sulfat:

$$4\,S_4O_6'' + 8\,OH' = 6\,S_2O_3'' + S_3O_6'' + SO_4'' + 4\,H_2O$$
$$S_3O_6'' + 2\,OH' = S_2O_3'' + SO_4'' + H_2O.$$ ([100]), [2]), [101]), [93])).

Das Pentathionat wird schon in sehr schwach alkalischer Lösung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Tetrathionat zerlegt: $S_5O_6'' \rightarrow S + S_4O_6''$ ([1]), [4]). Man benutzt diese Reaktion zum Nachweis des Pentathionates. Der Schwefel löst sich bei Anwendung von überschüssiger Lauge beim Stehen allmählich wieder auf. Der Gesamtvorgang entspricht dann der Gleichung: $2\,S_5O_6'' + 6\,OH' = 5\,S_2O_3'' + 3\,H_2O$ ([96]), [97]), [81])). Erhitzt man das Pentathionat mit stärkerer Lauge zum Kochen, so entsteht außer Thiosulfat auch etwas Sulfid ([12]), [19]), [81])).

Sulfit und schweflige Säure greifen Trithionat nicht an.

Tetra- und Pentathionat werden dagegen durch überschüssiges Sulfit innerhalb weniger Minuten quantitativ zu Trithionat abgebaut, im Sinne der Gleichungen:

$$S_5O_6'' + 2\,SO_3'' = S_3O_6'' + 2\,S_2O_3''$$
$$S_4O_6'' + SO_3'' = S_3O_6'' + S_2O_3''.$$

(Raschig[4]), Kurtenacker[102]), Spring[13]), Feld[103])). (Näheres darüber siehe S. 563.)

Durch Sulfidionen (Alkalisulfid) werden alle Polythionate rasch und vollständig zersetzt nach den Gleichungen:

$$S_3O_6'' + S'' = 2\,S_2O_3''$$
$$S_4O_6'' + S'' = 2\,S_2O_3'' + S$$
$$S_5O_6'' + S'' = 2\,S_2O_3'' + 2\,S$$

(Chancel und Diacon[11]), Feld[104]), Sander[53])).

Der Zerfall des Trithionats erfolgt nach Raschig[4]) in erster Stufe entsprechend der Gleichung: $S_3O_6'' + S'' = S_2O_3'' + SO_3'' + S$. Der Schwefel löst sich aber in wenigen Sekunden unter Bildung eines zweiten Moles Thiosulfat (vgl. auch Demöff[93]).

Bezüglich der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polythionate siehe S. 565.

Einwirkung von Metallsalzen: Silber- und Quecksilbersalze bewirken in Polythionatlösungen Fällungen, die aus den Metallsulfiden oder Doppelverbindungen derselben bestehen (siehe auch S. 581 ff.).

Gegenüber anderen Schwermetallsalzen verhält sich das Trithionat abweichend von den übrigen Polythionaten, indem es z. B. mit Kupfersulfat beim Aufkochen sofort einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid gibt, während die Lösungen von Tetra- und Pentathionat klar bleiben. Die hierher gehörigen Reaktionen wurden von F. Demöff[93]) näher untersucht, der zu folgenden Resultaten kommt: Das Trithionat zerfällt unter der Einwirkung der Metallsalze zunächst in Thiosulfat und Sulfat nach dem Schema: $S_3O_6'' + H_2O \rightarrow S_2O_3'' + SO_4'' + 2\,H^{\cdot}$.

Diese Reaktion findet allein statt, wenn das zugesetzte Metallsalz ein unlösliches, beständiges Thiosulfat gibt. Dies trifft für das Bleithiosulfat zu, besonders wenn man die nach der Gleichung entstehenden Wasserstoffionen abstumpft. Kocht man daher eine Trithionatlösung mit Bleiacetat unter Zusatz von Kaliumbikarbonat, so bildet sich ein Niederschlag, der aus Bleithiosulfat und -sulfat besteht und man kann auf die Reaktion sogar eine quantitative Bestimmung des Trithionats basieren.

Ist das Thiosulfat des zugesetzten Metallsalzes unbeständig, sein Sulfid aber unlöslich, so tritt Zersetzung des Metallthiosulfates ein nach der Gleichung: $MeS_2O_3 = MeS + SO_3$. Der Gesamt-Zersetzungsvorgang entspricht dann der Gleichung: $MeS_3O_6 = MeS + 2\,SO_3$. Nach diesem Schema vollzieht sich die Reaktion des Trithionats mit Silber-, Quecksilber- und Kupfersalz. Der quantitative Verlauf der letzgenannten Reaktion im Sinne der obigen Gleichung wurde bereits von Riesenfeld und Feld[3]), Kurtenacker und Fritsch[94]), sowie Foerster und Hornig[5]) bewiesen.

Wird das Sulfid des zugesetzten Metalles von Säure angegriffen, so verläuft die angegebene Reaktion nicht ganz quantitativ. Es bilden sich Schwefel, Schwefeldioyd und event. Pentathionsäure als Nebenprodukte. Dies ist der Fall, wenn man Trithionat mit Cadmium-, Kobalt- oder Nickelsalzlösungen kocht.

Tetra- und Pentathionatlösungen werden durch Kupfer-, Blei- usw. Salze bei kurzem Aufkochen nicht zersetzt. Ist aber gleichzeitig Trithionat vorhanden, so wirken die primären Zersetzungsprodukte desselben auf die höheren Polythionate ein, indem sie eine teilweise Spaltung in Trithionat veranlassen, das wie angegeben weiterreagiert.

Durch Cyankalium werden die höheren Polythionate in neutraler Lösung in wenigen Minuten quantitativ unter Bildung von Thiosulfat zersetzt im Sinne der folgenden Gleichungen:

$$S_4O_6'' + 3\,CN' + H_2O = SO_4'' + CNS' + 2\,HCN + S_2O_3''$$
$$S_5O_6'' + 4\,CN' + H_2O = SO_4'' + 2\,CNS' + 2\,HCN + S_2O_3''$$

(A. Kurtenacker und A. Fritsch[105]), A. Kurtenacker und K. Bittner[87])).

Das Trithionat reagiert ebenfalls mit Cyanid doch bildet sich in diesem Falle Sulfit als Reaktionsprodukt:

$$S_3O_6'' + 3\,CN' + H_2O = SO_4'' + CNS' + 2\,HCN + SO_3''.$$

Die Reaktion verläuft in neutraler Lösung bei Zimmertemperatur sehr träge. Nur in der heißen alkalischen Lösung erhält man quantitative, der Gleichung entsprechende Werte. (A. Kurtenacker und A. Fritsch[94]), F. Raschig[2].)

Auch die höheren Polythionate lassen sich durch Cyankalium bis zu Sulfit abbauen, jedoch nur dann, wenn man ihre mindestens normalen Lösungen mit Cyankali unter Zugabe eines Überschusses an Lauge 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt: $S_4O_6'' + 2CN' + 2OH' = SO_4'' + 2CNS' + H_2O + SO_3''$. Bei Anwendung von 0,1 n-Tetrathionatlösungen werden nach einstündigem Erhitzen auf Siedetemperatur in neutraler Lösung nur 10 Proz., in alkalischer ca. 25 Proz. der theoretisch geforderten Menge Sulfit gebildet (A. Gutmann[106]) A. Kurtenacker und A. Fritsch[105])).

Bezüglich der Reaktion der Polythionate mit Arsenit, Stannit, Hydroxylamin vgl. A. Gutmann[107]), F. Demöff[93]).

Starke Oxydationsmittel wie Chlor, Brom, Halogensauerstoffsäuren, Permangansäure, Königswasser, Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung oxydieren die Polythionate zu Sulfat. Trithionat nimmt bezüglich seines Verhaltens gegenüber Permanganat in saurer Lösung eine Sonderstellung ein, indem es zum Teil in Unterschwefelsäure ($H_2S_2O_6$) übergeht (F. Raschig[2])) (vgl. auch S. 541.)

Durch Jod werden die Polythionate bei kürzerer Einwirkung nicht angegriffen. (J. A. Muller[108]), sowie [10]), [1]), [95])).

Bleisuperoxyd oxydiert nach Chancel und Diacon[11]) Pentathionat zu Tetrathionat.

Naszierender Wasserstoff (Zink oder Aluminium und Säure) reduziert die Polythionate quantitativ zu Schwefelwasserstoff. (N. v. Klobukow[84]), W. Feld[109]), A. Sander[86])).

Bezüglich der Reduktion der Tetrathionate durch gasförmigen Wasserstoff siehe Band II, 1 S. 277.

Durch Kalium bzw. Natrium-Amalgam werden die Polythionate abgebaut im Sinne der Gleichungen:

$$S_5O_6'' = S + S_4O_6''$$
$$S_4O_6'' + 2Na = 2S_2O_3'' + 2Na^{\cdot}$$
$$S_3O_6'' + 2Na = S_2O_3'' + SO_3'' + 2Na^{\cdot}$$

Ein Überschuß an Amalgam verursacht Sulfidbildung infolge weiterer Reduktion des Thiosulfates. (W. Spring[29]), V. Lewes[99])).

Wechselbeziehungen zwischen den Polythionaten.

Die höheren Polythionate haben die charakteristische Eigenschaft, daß sie einen Teil des in ihrer Molekel enthaltenen Schwefels leicht abzugeben vermögen, um auf diese Art in die niederen Polythionate, oder in schwefelärmere Verbindungen überzugehen. Anderseits können die schwefelärmeren Polythionate durch Anlagerung von Schwefel in die höheren übergeführt werden.

Beispiele für die leichte Abspaltung von Schwefel sind die oben erwähnten Reaktionen der Polythionate mit Schwermetallsalzen, mit Cyanid, usw. Bei allen diesen Reaktionen werden die Polythionate jedoch sofort vollständig zerlegt, ohne daß man bisher einen stufenweisen Abbau hätte feststellen können, offenbar, weil die einzelnen Zwischenstufen zu rasch durchlaufen werden.

Der stufenweise Übergang der Polythionate ineinander tritt aber bei den nachstehend zu beschreibenden Reaktionen sehr deutlich in Erscheinung, die zugleich einen wichtigen Beitrag zur Kenntnis der Polythionate bilden.

Gleichgewichte zwischen den Polythionaten und Sulfit bzw. Thiosulfat.

Auf Seite 560 wurde erwähnt, daß Penta- und Tetrathionat durch überschüssiges Sulfit in wenigen Minuten glatt im Sinne der folgenden Gleichungen abgebaut werden:

$$\begin{aligned} S_5O_6'' + 2SO_3'' &= S_3O_6'' + 2S_2O_3'' \\ S_4O_6'' + SO_3'' &= S_3O_6'' + S_2O_3'' \end{aligned} \qquad (I)$$

Der Abbau des Pentathionates erfolgt stufenweise, indem sich zunächst Tetrathionat bildet:

$$S_5O_6'' + SO_3'' = S_4O_6'' + S_2O_3'', \qquad (II)$$

welches aber mit überschüssig angewendetem Sulfit sofort im Sinne der oben angegebenen Gleichung weiter reagiert.

F. Foerster und K. Centner[131]) untersuchten in der letzten Zeit die Kinetik der Reaktionen (I) und (II). Um bequem meßbare Geschwindigkeiten zu erhalten, wurde bei einer Temperatur von 0^0 und in sehr verdünnter Lösung gearbeitet. Für die Umsetzung (I) erwies sich eine Tetrathionat-Konzentration von 2—4 Millimolen/l als geeignet; das Sulfit wurde in äquivalenter Menge oder in geringem Überschuß angewendet. Zur Messung der Pentathionatreaktion (II) mußten die Konzentrationen noch weiter (auf 0,5—1 Millimole/l) herabgesetzt werden. Als Maß für den Reaktionsfortschritt diente der Jodverbrauch einzelner in passenden Zeitabständen entnommener Proben. Im Laufe der Umsetzung wird das Sulfit durch Thiosulfat ersetzt, der Jodverbrauch nimmt also ab. Die Versuche ergaben, daß die Reaktionen (I) und (II) zweiter Ordnung sind. Die nach der Formel

$$K = \frac{1}{(a-b)t} \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$$

berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten erwiesen sich also innerhalb der einzelnen Versuchsreihen als konstant, und sie stimmten für dieselbe Reaktion ihrer Größe nach auch dann überein, wenn man verschiedene Anfangskonzentrationen der Reaktionsteilnehmer anwandte. Die Werte der Konstanten sind: Für die Tetrathionatreaktion (I) $K_1 = 0{,}0103$; für die Pentathionatreaktion (II) $K_2 = 0{,}233$. Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (II) ist also 22 mal so groß als die der Reaktion (I).

In saurer Lösung sind die Geschwindigkeiten der Reaktionen (I) und (II) viel kleiner als in neutraler Lösung, und zwar sinken sie annähernd in demselben Verhältnis, in dem das Sulfition nach dem Gleichgewicht: $SO_3'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HSO_3'$ in Bisulfit übergeht (Foerster und Centner). Die Verzögerung der Polythionat-Sulfitreaktion macht sich demnach schon bei relativ geringen Wasserstoffionenkonzentrationen stark geltend. Nach A. Colefax[95]) benötigt die Umsetzung zwischen Pentathionat (0,01 Mole/l) und Alkalisulfit in mit Kohlensäure gesättigter Lösung etwa 45 Minuten zu ihrem Ablauf, die Umsetzung zwischen Tetrathionat und einem Überschuß an Sulfit ist unter den gleichen Umständen sogar erst nach 24 Stunden beendet. Stellt man die Versuche in Abwesenheit von Kohlensäure an, so ist nach neueren Untersuchungen (siehe S. 560 und 583) selbst der Abbau des Tetrathionats in wenigen Minuten vollzogen.

Mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration werden die Reaktionen des Sulfites mit Tetra- und Pentathionat immer mehr verzögert, doch reagiert das Pentathionat stets viel rascher als Tetrathionat (Foerster und Hornig[5]), Kurtenacker und Kaufmann[79]), Foerster und Centner[131])).

Bei den Reaktionen zwischen den Polythionaten und Sulfit in saurer Lösung handelt es sich um Gleichgewichte:

$$S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot} \qquad (Ia)$$
$$S_5O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot} \qquad (IIa)$$

Dies ergibt sich daraus, daß die niederen Polythionate mit Thiosulfat in saurer Lösung zum Teil in die höheren Polythionate und Sulfit übergehen. Colefax[95]) fand z. B., daß in einer mit Kohlensäure gesättigten Lösung, die Kaliumtrithionat und Kaliumthiosulfat im Molverhältnis 1:2 enthielt, innerhalb 72 Stunden etwa 4 Proz. des Thiosulfates im Sinne des Gleichgewichtes (Ia) in Sulfit übergeführt wurden. Eine noch weitergehende Umsetzung konstatierten Foerster und Centner in essigsaurer Lösung. Die letztgenannten Forscher untersuchten auch die Einwirkung von Thiosulfat auf Tetrathionat nach (IIa). Je 100 ccm der m/20 Lösungen dieser Stoffe wurden gemischt und mit 2 ccm n/2-Essigsäure angesäuert. Bei 25° setzten sich innerhalb 2—4 Stunden etwa 5 Proz. in Pentathionat und Bisulfit um (vgl. auch S. 570—574).

Nach den Untersuchungen von Foerster und Centner ist das Gleichgewicht (IIa) auch von links her, also durch Einwirkung von Bisulfit auf Pentathionat in halbwegs glatter Reaktion zu erreichen. Läßt man z. B. 25 Millimole/l $K_2S_5O_6$ und 50 Millimole/l $KHSO_3$ bei 25° aufeinander einwirken, so bildet sich ein längere Zeit stabiler Zustand aus, wenn etwa 80 Proz. des Pentathionats nach (IIa) verschwunden sind. Verwendet man unter sonst gleichen Bedingungen nur 25 Millimole/l $KHSO_3$, so tritt das Gleichgewicht schon ein, wenn die Konzentration des Pentathionats um 57 Proz. gesunken ist. Es spielen sich jedoch schon vor der Einstellung des Gleichgewichts Nebenreaktionen ab, die zur Abscheidung von Schwefel führen. Das Gleichgewicht bleibt auch nicht dauernd bestehen, vielmehr vollziehen sich nach einiger Zeit infolge Einwirkung des Sulfits auf das zunächst entstandene Tetrathionat weitere Veränderungen.

Läßt man freie schweflige Säure auf Pentathionsäure einwirken, so verläuft die Reaktion etwas anders. Foerster und Hornig[5]) lösten je 0,01 Mole $H_2S_5O_6$ und SO_2 in 100 ccm Wasser und hielten die Mischung auf 30°. Die Lösung beginnt sich schon nach einer Stunde zu trüben. Die Menge des abgeschiedenen Schwefels nimmt rasch zu. Der Jodtiter der Lösung sinkt langsam. Die Vorgänge sind so zu erklären, daß das nach dem Gleichgewicht: $S_5O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$ (IIa) gebildete Thiosulfat bei der hohen Wasserstoffionenkonzentration zum Teil nach $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow HSO_3' + S$ zerfällt. Die Summierung der beiden Vorgänge ergibt: $S_5O_6'' \rightarrow S_4O_6'' + S$, das heißt, die schweflige Säure beschleunigt katalytisch den Zerfall der Pentathionsäure in Tetrathionsäure und Schwefel. In 24 Stunden ist etwa die Hälfte des nach der letzten Gleichung zu erwartenden Schwefels abgeschieden worden, in 29 Stunden etwa zwei Drittel dieser Menge. Die Abnahme des Jodtiters wird so erklärt, daß neben der obigen Hauptreaktion auch eine Polymerisation des Thiosulfates stattfindet, bei welcher Pentathionat zurückgebildet wird: $5S_2O_3'' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows 2S_5O_6'' + 3H_2O$. (Weitere Angaben über die Reaktionen zwischen

Pentathionat und Sulfit bzw. Thiosulfat vgl. S. 575 und 576; qualitative Versuche siehe bei Debus[1]).)

Die Reaktion zwischen Tetrathionat und Bisulfit vollzieht sich nach den Untersuchungen von Foerster und Centner[131]) von Anfang an komplizierter als die entsprechende Pentathionatreaktion.

Die Forscher wandten $K_2S_4O_6$ und $KHSO_3$ in Konzentrationen von 25 bzw. 50 Millimolen/l an. Um eine brauchbare Reaktionsgeschwindigkeit zu erhalten, arbeiteten sie bei einer Temperatur von 55°. Es zeigte sich, daß unter den Reaktionsprodukten fast von Beginn der Umsetzung an Sulfat auftritt, dessen Menge rasch zunimmt. In einem späteren Stadium entsteht auch freier Schwefel. Die Bildung dieser Stoffe ist auf den Zerfall des nach (Ia) zunächst entstandenen unbeständigen Trithionats zurückzuführen. Der Zersetzungsvorgang desselben entspricht primär der Gleichung: $S_3O_6'' + H_2O \rightarrow SO_4'' + S_2O_3'' + 2H^{\cdot}$ (vgl. S. 569). Von den Reaktionsprodukten gehen Thiosulfat und Wasserstoffionen miteinander und mit den Ausgangsstoffen mannigfache Umsetzungen ein, die zur Bildung mehrerer Zwischenprodukte, darunter Pentathionat, führen und als deren beständige Endprodukte schließlich Sulfat und Schwefel auftreten. (Bezüglich der Einwirkung von Bisulfit sowie von Thiosulfat auf Tetrathionat vgl. auch S. 573.)

Sättigt man eine neutrale oder saure Tetrathionatlösung mit schwefliger Säure, so tritt nach Debus[1]), sowie nach Demöff[93]) Gelbfärbung der Lösung ein, die wahrscheinlich von dem auf S. 551 erwähnten Zwischenprodukt herrührt. Entfernt man die schweflige Säure nach einiger Zeit über Kaliumhydroxyd, so entfärbt sich die Lösung wieder ohne Schwefel abzuscheiden. Sie enthält nun Trithionat, Thiosulfat und etwas Pentathionat.

Bei höherer Temperatur treten die oben besprochenen Zersetzungen ein, die schließlich zur Bildung von Schwefel und Sulfat führen (Demöff[93])).

Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Polythionate.

Unter der Einwirkung von Schwefelwasserstoff findet ebenfalls ein Übergang der Polythionate ineinander statt. Von den drei Polythionaten ist das Trithionat gegenüber Schwefelwasserstoff am beständigsten, dann folgt Pentathionat und schließlich das Tetrathionat, welches relativ leicht angegriffen wird. Läßt man daher Schwefelwasserstoff auf Tetrathionat einwirken, so bildet sich zunächst Pentathionat in weiterer Folge Trithionat.

Eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kaliumtrithionat zersetzt sich nach Debus[1]) in drei Tagen vollständig unter Bildung von Thiosulfat, Sulfat und Schwefel. Demöff[93]) fand dagegen, daß der Schwefelwasserstoff Trithionat direkt überhaupt nicht angreift, sondern nur mit den in wässeriger Lösung entstehenden Zerfallsprodukten des Trithionats reagiert.

Freie Trithionsäure wird nach Debus durch Schwefelwasserstoff nicht angegriffen, sondern im Gegenteil beständiger gemacht.

Kurtenacker und Kaufmann[80]) versetzten Kaliumtrithionat einmal in wässeriger, das andere Mal in 0,24 n-schwefelsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff im Verhältnis 1 : 1 und bestimmten die Zersetzungsprodukte nach etwa eintägigem Stehen. Folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate:

$K_2S_3O_6 + H_2S$

Versuchs-Nr.	Stunden	Millimole im Liter				
		S_3O_6''	H_2S	Azidität	S_2O_3''	S
1	0	50	56	—	—	—
	23	47	46	—	2	12
2	0	50	54	243	—	—
	21	49	50	243	1	3

In neutraler wie in saurer Lösung tritt also nur eine geringfügige Reaktion ein, denn in der neutralen Lösung blieben etwa 94 Proz., in der sauren Lösung sogar 98 Proz. des Trithionats unverändert. An Reaktionsprodukten hatten sich Schwefel und Thiosulfat gebildet, und zwar in Mengenverhältnissen, die auf den Ablauf der folgenden Reaktionen hindeuten:

$$S_3O_6'' + H_2S = 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot}$$
$$S_2O_3'' + 2\,H_2S + 2\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + 4\,S.$$

Die erste Reaktion entspricht dem Zerfall des Trithionats mit Alkalisulfid (S. 560). Während aber dort das Thiosulfat das beständige Endprodukt darstellt, ist es hier infolge der Gegenwart von Wasserstoffionen weiteren Umsetzungen unterworfen, die nach der zweiten Gleichung zur Abscheidung von Schwefel führen. Diese Reaktion kann man sich zerlegt denken in:

$$S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} \rightarrow SO_3H' + S + H^{\cdot}$$
$$SO_3H' + 2\,H_2S + H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2O + 3\,S.$$

Nach Debus[1]) gibt Tetrathionat mit Schwefelwasserstoff in neutralen wie in sauren Lösungen Schwefel und Pentathionat, und zwar ist die Ausbeute an diesem in saurer Lösung scheinbar größer als in neutraler Lösung. Auch Demöff[93]) konnte beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Tetrathionatlösung Pentathionat in Spuren nachweisen. Kurtenacker und Kaufmann[80]) erhielten bei quantitativen Versuchen folgende Resultate:

$Na_2S_4O_6 + H_2S$

Versuchs-Nr.	Stunden	Millimole im Liter						
		S_4O_6''	H_2S	Azidität	S_3O_6''	S_5O_6''	S_2O_3''	S
1	0	51	57	—	—	—	—	—
	29	18	—	—	1	11	23	89
2	0	98	57	243	—	—	—	—
	23	27	—	215	—	59	—	61
3	0	99	63	243	—	—	—	—
	48	27	—	218	—	60	—	65

Der erste Versuch bezieht sich auf neutrale Tetrathionatlösung, die folgenden wurden mit schwefelsauren Lösungen ausgeführt. In allen Fällen entstehen also viel Pentathionat und Schwefel, in der neutralen Lösung bilden sich außerdem Thiosulfat und eine Spur Trithionat.

Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs vollzieht sich nach der Annahme der Verfasser so, daß zunächst Thiosulfat entsteht, entsprechend der

Gleichung: $S_4O_6'' + H_2S = 2\,S_2O_3'' + S + 2\,H^{\cdot}$ (siehe S. 560). In der vor dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs neutralen Lösung reagiert das Thiosulfat mit dem vorhandenen Schwefelwasserstoff weiter nach der oben angeführten Gleichung: $S_2O_3'' + 2\,H_2S + 2\,H^{\cdot} \rightarrow 3\,H_2O + 4\,S$. Nach dem Verbrauch des Schwefelwasserstoffs noch verbleibende Wasserstoffionen bewirken eine Kondensation des Thiosulfats nach: $5\,S_2O_3'' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,S_5O_6'' + 3\,H_2O$. Die Bildung des Trithionats schließlich wird auf den Zerfall des noch verbleibenden Tetrathionats zurückgeführt: $2\,S_4O_6'' \rightarrow S_3O_6'' + S_5O_6''$ (siehe S. 572).

In saurer Lösung liegen die Verhältnisse einfacher, indem von den angeführten Reaktionen nur die erste und die vorletzte stattfinden, die in Summe eine vollständig glatte und quantitative Umsetzung im Sinne der Brutto-Gleichung: $5\,S_4O_6'' + 5\,H_2S + 2\,H^{\cdot} = 4\,S_5O_6'' + 5\,S + 6\,H_2O$ ergeben.

Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Pentathionat liegen bisher keine quantitativen Versuche vor, die einen genaueren Einblick in den Reaktionsmechanismus gestatten. Debus[1]) fand, daß eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kaliumpentathionat nach einem Tage viel Schwefel abscheidet. Die Lösung enthält dann Thiosulfat und Trithionat. Der Vorgang wird durch die Gleichung:

$$3\,K_2S_5O_6 + 3\,H_2S = K_2S_2O_3 + 2\,K_2S_3O_6 + 3\,H_2O + 10\,S$$

dargestellt, ohne daß aber nachgewiesen wäre, daß die Gleichung die Umsetzungsverhältnisse richtig wiedergibt.

Aus den angeführten Versuchen ergibt sich also, daß Tetrathionat mit Schwefelwasserstoff stufenweise in Pentathionat, Trithionat und schließlich in Thiosulfat und Schwefel übergeführt wird. Sättigt man die Tetrathionatlösung wiederholt mit Schwefelwasserstoff, so werden die Zwischenstufen übersprungen und man erhält quantitative Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$S_4O_6'' + 3\,H_2S = S_2O_3'' + 5\,S + 3\,H_2O$$

(Lewes[99]), Feld[110]), Sander[53]), Demöff[93])).

In saurer Lösung wird auch das Thiosulfat weiter zersetzt und man erhält als schließliche Produkte der Zersetzung von sauren Polythionatlösungen mit Schwefelwasserstoff nur Schwefel und Wasser:

$$S_4O_6'' + 5\,H_2S + 2\,H^{\cdot} = 9\,S + 6\,H_2O$$
$$S_5O_6'' + 5\,H_2S + 2\,H^{\cdot} = 10\,S + 6\,H_2O$$

(Debus[1]), Stingl und Morawski[19])).

Diese Reaktionen stellen gleichzeitig das Endstadium der Umsetzungen in der Wackenroderschen Flüssigkeit bei Anwendung von überschüssigem Schwefelwasserstoff dar.

Spontaner Übergang der Polythionate ineinander in wässeriger Lösung.

In den Polythionatlösungen findet auch ohne fremde Zusätze ein reger Austausch des Schwefels statt, der, wie schon Debus[1]) fand, dazu führt, daß in der Lösung eines jeden Polythionates nach einiger Zeit alle drei Polythionate vorhanden sind. Die Vorgänge, die sich in diesen Lösungen abspielen, sind durch neuere Untersuchungen einigermaßen geklärt worden.

Die nächstliegende Annahme zur Erklärung des Bestrebens der Polythionate, spontan ineinander überzugehen, ist die, daß sich zwischen den drei Verbindungen ein beständiges Gleichgewicht auszubilden trachtet, etwa der

Formel entsprechend: $2S_4O_6'' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_5O_6''$. Das Tetrathionat spaltet sich tatsächlich ziemlich glatt im Sinne dieses Schemas in die beiden anderen Polythionate, was für das Zustandekommen des Gleichgewichtes sprechen würde. Doch ist es bisher nicht gelungen, das Gleichgewicht von rechts her zu erreichen, also durch Einwirkung von Tri- auf Pentathionat. In diesem Falle vollziehen sich ganz andere Reaktionen (siehe S. 579).

Für das Pentathionat ist nachgewiesen, daß es in wässriger Lösung zunächst allmählich in Tetrathionat übergeht, wobei es seinen überschüssigen Schwefel in elementarer Form abgibt: $S_5O_6'' \rightarrow S + S_4O_6''$. Sobald sich das Tetrathionat einigermaßen angereichert hat, muß es nach der oben angegebenen Gleichung unter Trithionatbildung weiter zerfallen, was ebenfalls durch das Experiment bestätigt wird. Im ganzen würde der Zerfall also ebenfalls auf das Bestreben zur Ausbildung eines Gleichgewichtes hindeuten.

Anders liegen aber die Verhältnisse beim Trithionat. Dieses hat als das unbeständigste Polythionat wohl eine starke Tendenz in die höheren Polythionate, und zwar zunächst in Tetrathionat überzugehen. Man beobachtet in Trithionatlösungen schon nach kurzem Stehen eine beträchtliche Bildung von Tetrathionat, dessen Menge mit der Zeit sehr zunimmt. Der zum Übergang in Tetrathionat notwendige Schwefel muß einem Mol Trithionat entzogen und an ein zweites Molekül angelagert werden, also entsprechend dem Schema: $2S_3O_5 \rightarrow S_2O_5 + S_4O_5$. Das Schema ist ganz analog der Zerfallsreaktion des Tetrathionats in eine S-ärmere und eine S-reichere Verbindung. S_2O_5 ist das Anhydrid der Unterschwefelsäure. Die Bildung dieser Säure wurde aber bisher weder beim spontanen Zerfall des Trithionats noch sonst belm Abbau der Polythionate beobachtet (siehe F. Raschig[1])). Es bestehen offenbar zwischen der Unterschwefelsäure und den Polythionsäuren tiefgehende Unterschiede in der Konstitution, die einen unmittelbaren Übergang der Verbindungen ineinander ausschließen. Der Versuch lehrt nun, daß beim Zerfall des Trithionats außer Tetrathionat hauptsächlich Sulfit und Sulfat entstehen. Dies läßt sich mit dem angegebenen Schema in Einklang bringen, wenn man annimmt, daß die Gruppe S_2O_5 in der entstehenden Konfiguration nicht existenzfähig ist und sofort zerfällt: $S_2O_5 \rightarrow SO_2 + SO_3$. Auch die Unterschwefelsäure zerfällt in diesem Sinne, jedoch erst beim Erwärmen und in stark saurer Lösung.

Die vollständige Zerfallsgleichung des Trithionats lautet also in Ionenform geschrieben folgendermaßen:

$$2S_3O_6'' + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + SO_3H' + SO_4'' + H^{\cdot}.$$

Diese Gleichung, die bereits von Debus[1]) angenommen wurde, stimmt mit den experimentell festgestellten Tatsachen vollkommen überein. (Eine etwas abweichende Auffassung des Vorganges siehe folgende S.). Wie man sieht, weicht die Gleichung grundlegend von den Zerfallsreaktionen des Tetra- und Pentathionates ab. Vor allem ist die Reaktion keinesfalls umkehrbar und dies ist der Hauptgrund, warum sich in den Polythionatlösungen ein beständiges Gleichgewicht zwischen allen drei Polythionaten nicht ausbilden kann, trotzdem die Tendenz hierzu vorhanden ist. Das Trithionat muß nach der letztgenannten Reaktion andauernd zerfallen, bis es schließlich aus der Lösung verschwindet. Durch den Zerfall des Trithionats werden aber auch die höheren Polythionate in Mitleidenschaft gezogen, sodaß auch sie schließlich vollständig zersetzt werden müssen.

Die Summierung aller angeführten Vorgänge ergibt für den Zerfall der einzelnen Polythionate die folgenden Bruttogleichungen:

$$S_3O_6'' = SO_4'' + SO_2 + S,$$
$$S_4O_6'' = SO_4'' + SO_2 + 2S,$$
$$S_5O_6'' = SO_4'' + SO_2 + 3S.$$

Sulfat, Sulfit bzw. Schwefeldioxyd und Schwefel sind also die stabilen Endprodukte, in die jedes Polythionat in Lösung (und auch im festen Zustande, siehe S. 559) schließlich übergehen muß. Daß dies tatsächlich zutrifft, wurde für Trithionatlösungen unter anderen von F. Keßler[12]) und B. Rathke[111]), für Tetrathionatlösungen von A. Gutmann[100]) bewiesen.

Der Übergang in die beständigen Endprodukte vollzieht sich aber, wie angegeben, keineswegs glatt, sondern führt über eine Anzahl von Zwischenstufen, die nachstehend soweit sie bekannt sind, beschrieben werden sollen.

Verlauf der Zersetzung des Trithionats: Trithionatlösungen sind, wie schon oben angegeben wurde, sehr unbeständig. Debus[1]) fand, daß eine 10proz. $K_2S_3O_6$-Lösung nach 2 Tagen sauer reagiert, nach Schwefeldioxyd riecht und Sulfat, sowie Tetrathionat enthält. Nach längerem Stehen gibt die Lösung auch starke Reaktion auf Pentathionat. Erst nachdem sich eine gewisse Menge Pentathionat angesammelt hat, beginnt sich Schwefel abzuscheiden.

F. Foerster und A. Hornig[5]) wiesen nach, daß bei der Zersetzung des Trithionats stets Thiosulfat in geringen Mengen entsteht, und dies führte sie zu der Annahme, daß das Thiosulfat neben dem Sulfat als das primäre Zersetzungsprodukt des Trithionats aufträte nach der Gleichung:

$$S_3O_6'' + H_2O \rightarrow SO_4'' + S_2O_3'' + 2H^{\cdot}.$$

F. Foerster[39])[112]) zeigte, daß sich diese Reaktion quantitativ vollzieht, wenn man dafür sorgt, daß die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung stets eine niedrige bleibt, z. B. wenn man die Trithionatlösung mit Natriumacetat versetzt und bei 50° 4 Tage lang stehen läßt. Bindet man aber die nach der angegebenen Gleichung entstehenden Wasserstoffionen nicht, so bleibt das Thiosulfat nur zum Teil unverändert in der Lösung erhalten, da es neben Wasserstoffionen nicht beständig ist. Es kann mannigfachen Umsetzungen unterliegen, die je nach den Umständen zur Bildung von Tetrathionat, Pentathionat, Schwefel und Sulfit führen. Da Foerster und Hornig die einzelnen Polythionate in der Endlösung nicht bestimmten, konnten sie auch nicht feststellen, zu welchem Betrage die einzelnen Vorgänge an der Gesamtreaktion beteiligt sind (siehe auch F. Demöff[93])).

A. Kurtenacker und M. Kaufmann[78]) bestimmten alle in einer Trithionatlösung auftretenden Zersetzungsprodukte quantitativ. Die Untersuchung einer etwa zehntelmolaren Kaliumtrithionatlösung bei Zimmertemperatur führte zu den nachstehend zusammengestellten Resultaten (vgl. auch Fig. 32):

$K_2S_3O_6$ in wässriger Lösung.

Tage	Millimole im Liter					
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_2O_3''	HSO_3'	SO_4''	Azidität
0	92	—	—	—	—	—
1	89	1	2	1	3	2
7	76	5	5	5	10	13
17	56	17	5	16	22	29
28	41	23	6	25	29	38

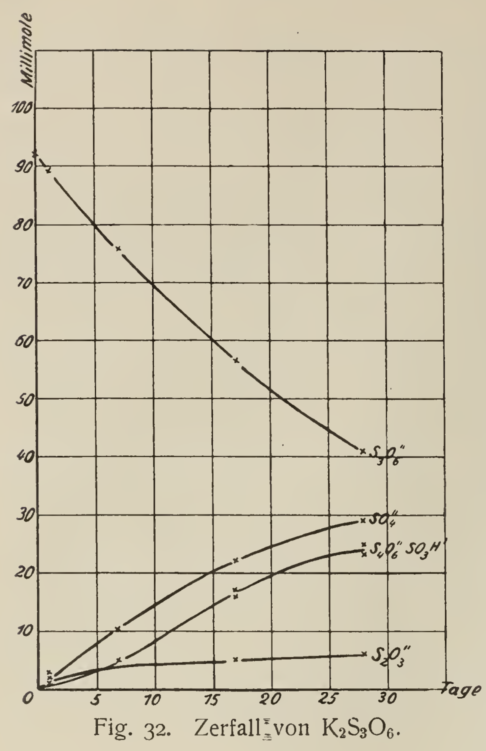


Fig. 32. Zerfall von $K_2S_3O_6$.

Wie ersichtlich, sind schon nach einem Tage deutliche Zersetzungserscheinungen zu bemerken. Nach 28 Tagen sind etwa 55 Proz. des angewandten Trithionats zerfallen. Als Hauptzersetzungsprodukt entsteht Tetrathionat, denn etwa 60 Proz. des Trithionatschwefels sind in Tetrathionat übergegangen. Außer dem Tetrathionat entstehen als weitere Zersetzungsprodukte Sulfat und Sulfit in größerer Menge, weiter etwas Thiosulfat. Pentathionat war in der angegebenen Zeit noch nicht nachweisbar. Wie besondere Versuche ergaben, bildet sich das Pentathionat erst in einem fortgeschrittenen Stadium der Zersetzung und auch dann nur in untergeordneter Menge.

Die obigen Versuchsergebnisse lassen sich sehr vollkommen darstellen, wenn man mit Foerster und Hornig annimmt, daß die Zersetzung des Trithionats primär nach der Gleichung:

$$S_3O_6'' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 2H^{\cdot} \qquad (1)$$

erfolgt, das entstandene Thiosulfat sich jedoch mit den Wasserstoffionen und einem weiteren Mol Trithionat sofort ins Gleichgewicht setzt:

$$S_2O_3'' + S_3O_6'' + 2H^{\cdot} \rightleftarrows S_4O_6'' + SO_3H' + H^{\cdot} \qquad (2)$$

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit den Reaktionsgleichungen ist eine recht gute. Nach Gleichung (2) müssen Tetrathionat und Sulfit stets in gleicher Molzahl entstehen. Dies trifft für alle Versuche der Tabelle zu. Weiter muß die nach (1) entstandene Sulfatmenge immer gleich sein der Zahl Mole Sulfit, bzw. Tetrathionat, vermehrt um die in der Lösung unverändert vorhandene Menge Thiosulfat. Auch dieser Forderung genügen die Versuchsergebnisse. Größere Abweichungen von den Reaktionsgleichungen zeigen bloß die für die Azidität erhaltenen Werte.

Die Bildung des Pentathionats in dem späteren Zersetzungsstadium kann auf Polymerisation des zunächst entstandenen Thiosulfates zurückgeführt werden nach der Gleichung: $5S_2O_3'' + 6H^{\cdot} \rightleftarrows 2S_5O_6'' + 3H_2O$. Läßt man die Trithionatlösung noch länger stehen, so scheidet sich auch Schwefel ab, der vermutlich von der Zersetzung des Thiosulfates in der immer stärker sauer werdenden Flüssigkeit herrührt oder vom Zerfall des Pentathionats (H. Debus[1]), F. Foerster und A. Hornig[5])).

Statt den primären Zerfall des Trithionats nach Gleichung (1) zu formulieren, kann man auch annehmen, daß sich zunächst die auf S. 568 entwickelte Reaktion vollzieht:

$$2S_3O_6'' + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + SO_3H' + SO_4'' + H^{\cdot} \qquad (1a)$$

Tetrathionat und Bisulfit setzen sich dann sofort ins Gleichgewicht nach:

$$S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot} \qquad (2)$$

Auch diese beiden Gleichungen stimmen natürlich mit den Versuchsergebnissen vollkommen überein, denn sie besagen in Summe nichts anderes als die oben formulierten Reaktionen. Auch die von Foerster[39] [112]) festgestellte Tatsache, daß das Trithionat in einer Lösung von niedriger Wasserstoffionenkonzentration quantitativ in Thiosulfat und Sulfat zerfällt, widerspricht dem Schema nicht, denn in einer nahezu neutralen Lösung liegt das Gleichgewicht (2) praktisch quantitativ auf der Thiosulfatseite (siehe S. 563).

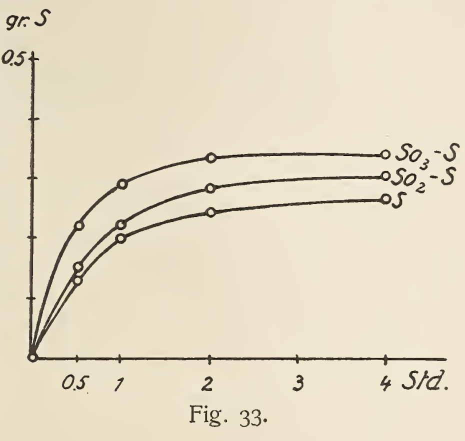


Fig. 33.

Gegenwärtig kann man nicht entscheiden, welche von den angegebenen Formulierungen die richtigere ist. Die Gleichung (1a) hat, wie S. 568 angegeben wurde, den Vorzug, daß sie den Zusammenhang des Trithionats mit den anderen Polythionaten klarer zum Ausdruck bringt als die Gleichung (1).

Die Zersetzung des Trithionats wird durch Temperaturerhöhung sehr beschleunigt. Nach F. Foerster und A. Hornig[5]) sind in einer 1proz. Kaliumtrithionatlösung bei 30⁰ in 10 Tagen etwa 70 Proz. des Trithionats zerfallen, wobei unter den Zersetzungsprodukten bereits kleine Mengen Schwefel auftreten. Nach $3^1/_2$ Monaten ist kein Trithionat mehr nachzuweisen. Nach E. Josephy[24]) ist das Trithionat bei 50⁰ in 8 Stunden vollständig zersetzt, hauptsächlich unter Bildung von Tetrathionat, Sulfit und Sulfat, sowie kleinen Mengen Schwefel. Für die Zersetzung einer Lösung von 0,01 Mol $K_2S_3O_6$ in 200 ccm Wasser bei 100⁰ erhielten Foerster und Hornig[5]) folgende Ergebnisse (Fig. 33).

2,7038 g $K_2S_3O_6$ ∾ 0,962 g S gelöst in 200 ccm³ H_2O, 100⁰.

Stunden	Abgeschiedener Schwefel g	SO_2-Schwefel g	Polythionat-Schwefel g	SO_4''-Schwefel g
½	0,128	0,146	0,480	0,223
1	0,204	0,224	0,261	0,29
2	0,244	0,283	0,111	0,333
4	0,262	0,300	0,089	0,329

Das Trithionat ist demnach bei 100⁰ schon nach ½ Stunde zu mehr als der Hälfte und nach 2 Stunden vollständig zersetzt. Nach 4stündigem Erhitzen fanden sich zwar noch etwa 9 Proz. des angewandten Polythionatschwefels in der Lösung, doch bestand dieser Rest nur aus Tetra- und Pentathionat. Die Zersetzung des Trithionats geht bei der höheren Temperatur offenbar in demselben Sinne wie bei Zimmertemperatur vor sich, doch werden die einzelnen Stadien sehr rasch durchlaufen. Als schließliche beständige Zersetzungsprodukte bilden sich Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und Schwefel,

indem die zunächst gebildeten höheren Polythionate wieder zerfallen. Der Bruttovorgang entspricht dann der S. 569 angegebenen Gleichung:

$$S_3O_6'' = SO_4'' + SO_2 + S.$$

Nach 4stündigem Erhitzen sind 82 Proz. des nach der Bruttogleichung zu erwartenden Schwefels abgeschieden worden. Ähnliche Ergebnisse erhielt F. Demöff[93]).

Verlauf der Zersetzung des Tetrathionats: M. E. Plessy[18]) fand, daß eine Lösung von Bariumtetrathionat bei der Zersetzung neben Schwefel, schwefliger Säure und Sulfat beträchtliche Mengen Trithionat gibt. Th. Curtius[20]), sowie Th. Curtius und F. Henkel[92]) beobachteten die Bildung von Thiosulfat bei der Zersetzung des Bariumtetrathionats. A. Sander[86]) fand dasselbe Zersetzungsprodukt in einer Kaliumsalzlösung. Nach Debus[1]) gibt eine 10proz. Kaliumtetrathionatlösung nach 72 Stunden eine schwache Reaktion auf Pentathionat, die sich mit der Zeit sehr verstärkt. Nach 7 Tagen wird die Lösung schwach sauer. Eine 5proz. $K_2S_4O_6$-Lösung reagierte nach 12 Tagen stark sauer. Die Lösung enthielt viel Trithionat, Pentathionat, Sulfat, Sulfit, sie hatte aber keinen Schwefel abgeschieden. Debus nimmt einen primären Zerfall des Tetrathionats im Sinne der folgenden Gleichung an: $2S_4O_6'' = S_3O_6'' + S_5O_6''$. Die weiteren Reaktionsprodukte sind nach ihm auf die Zersetzung des zunächst entstandenen Trithionats zurückzuführen.

Foerster und Hornig[5]) fanden in einer 0,1-mol. $K_2S_4O_6$-Lösung nach 28 Tagen nachweisbare Mengen von Pentathionat, nach 45 Tagen trat die erste Trübung von Schwefel ein. Durch eine annähernde kolorimetrische Bestimmung des Pentathionats fanden die Verfasser, daß in 66 Tagen etwa 31 Proz. des Tetrathionats in Pentathionat übergegangen waren. Außerdem stellten sie fest, daß der Zersetzungsvorgang des Tetrathionats durch ein in der Lösung entstandenes Reaktionsprodukt katalytisch beschleunigt wird.

Kurtenacker und Kaufmann[78]) bestimmten in einem Versuch die Zersetzungsprodukte quantitativ und erhielten folgende Zahlen:

$Na_2S_4O_6$ in wässeriger Lösung

Tage	Millimole im Liter						
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	HSO_3'	S_2O_3''	SO_4''	Azidität
0	—	98	—	—	—	—	—
39	12	72	13	Spur	2	2	3

Danach sind also in 39 Tagen etwa 26 Proz. des Tetrathionats zerfallen und zwar im wesentlichen in gleiche Teile Tri- und Pentathionat, also nach dem Schema: $2S_4O_6'' = S_3O_6'' + S_5O_6''$.

Die Erklärung für das Verhalten des Tetrathionats wurde von Kurtenacker und Kaufmann aus Versuchen von Debus[1]) abgeleitet, welcher zeigte, daß Gemenge von Tetra- und Pentathionat sich langsamer zersetzen als die einzelnen Salze. Eigene Versuche bestätigten die große Beständigkeit solcher Mischungen. So wiesen Lösungen mit einem Gehalt von 80 bzw. 68 Millimolen Tetrathionat und 20 bzw. 38 Millimolen Pentathionat selbst nach 60 Tagen außer einer geringfügigen Trübung durch Schwefel keine nachweisbare Zersetzung auf. Insbesondere waren der Tetra- und Pentathionat-

gehalt innerhalb dieser Zeit, soweit es die Genauigkeit der Analysenmethode festzustellen gestattete, unverändert geblieben.

Das Tetrathionat muß also das Bestreben haben, durch Aufnahme von Schwefel in diese beständigen Gleichgewichte überzugehen. Der notwendige Schwefel wird weiterem Tetrathionat entnommen, welches dabei in Trithionat übergeht. Insgesamt ergibt dies also eine Spaltung im Sinne des oben angeschriebenen Schemas. Die Reaktion wird ihr vorläufiges Ende erreichen, wenn das unter den gegebenen Bedingungen beständigste Mengenverhältnis zwischen Tetra- und Pentathionat gebildet worden ist. Ein beständiges Gleichgewicht zwischen allen drei Polythionaten kann sich aus den S. 568 angegebenen Gründen nicht ausbilden.

Weitere Versuche von Kurtenacker und Kaufmann[79]) zeigen, daß der Zerfall des Tetrathionats in dem angegebenen Sinne durch kleine Zusätze von Thiosulfat oder Sulfit sehr bedeutend beschleunigt wird, sodaß man das Gleichgewicht in kurzer Zeit erreicht (siehe auch S. 559).

Die Ergebnisse eines Versuches, bei welchem der Zerfall einer mit 20 Millimolen Thiosulfat versetzten 0,1 n-Tetrathionatlösung gemessen wurde, sind nachstehend zusammengestellt (Fig. 34).

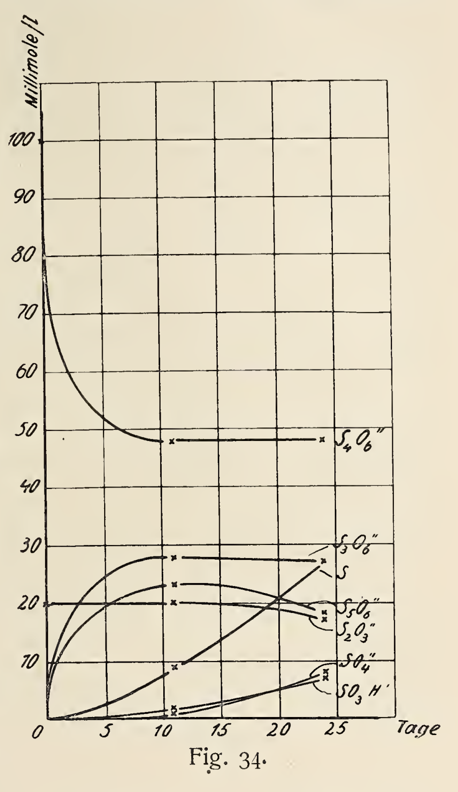


Fig. 34.

$Na_2S_4O_6 + Na_2S_2O_3$

Tage	Millimole im Liter							
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	HSO_3'	S_2O_3''	SO_4''	S	Azidität
0	—	100	—	—	20	—	—	—
1/2h	5	92	3	Spur?	20	—	—	—
11	28	48	23	2	20	1	9	—
24	27	48	18	7	17	8	27	9

Die Menge des zugesetzten Thiosulfats bleibt, wie ersichtlich, während der Hauptreaktion unverändert, es wirkt also katalytisch. Wie außerordentlich groß der beschleunigende Einfluß des Thiosulfats ist, ergibt sich daraus, daß schon etwa 1/2 Stunde nach dem Ansetzen der Lösungen ein sehr merklicher Zerfall des Tetrathionats in Tri- und Pentathionat festzustellen ist. Schwefel scheidet sich zunächst nicht ab, auch nach 1—2 tägigem Stehen ist die Lösung noch klar. Nach 11 Tagen sind bereits über 50 Proz. des Tetrathionats zerfallen. Außer Tri- und Pentathionat entstehen nur geringe Mengen Sulfit und Sulfat und etwas mehr Schwefel.

Der Einfluß des Thiosulfats auf den Zerfall des Tetrathionats wird dadurch erklärt, daß das Thiosulfat dem Tetrathionat den zum Übergang in Pentathionat notwendigen Schwefel leicht abgibt, indem es selbst in Sulfit übergeht: $S_2O_3'' \rightarrow S + SO_3''$. Das entstandene Sulfit reagiert aber mit weiterem Tetrathionat rasch und quantitativ nach: $S_4O_6'' + SO_3'' \rightarrow S_3O_6'' + S_2O_3''$. Im ganzen wird also die Übertragung eines Atoms Schwefel von einem Molekül Tetrathionat auf ein zweites Molekül, die zur Spaltung in Tri- und Pentathionat notwendig ist, durch das Thiosulfat erleichtert, und dadurch eine starke Beschleunigung des Gesamtvorganges erreicht.

Die Hauptzersetzungsprodukte, Tri- und Pentathionat, sollten in gleicher Menge entstehen, was aber, wie aus der Tabelle hervorgeht, nicht ganz zutrifft, denn es wurde stets ein Plus an Trithionat erhalten. Dies erklärt sich, wie durch besondere Versuche gezeigt wurde, dadurch, daß neben einer gegebenen Menge Thiosulfat nur eine gewisse maximale Menge Pentathionat beständig zu sein scheint. Ist diese Menge erreicht, so tritt statt weiterer Pentathionatbildung Schwefelabscheidung ein. Die Reaktion dürfte sich demnach so abspielen, daß zunächst die Höchstmenge an Pentathionat entsteht, die unter den gegebenen Verhältnissen beständig ist, unter gleichzeitiger Bildung der äquivalenten Menge Trithionat. Dann zerfällt das Tetrathionat weiter, bis seine Konzentration auf den Gleichgewichtswert gesunken ist. Als Zersetzungsprodukt bildet sich wieder Trithionat. Statt des neuzubildenden Pentathionats entsteht aber Schwefel, sodaß im ganzen ein Überschuß an Trithionat gegenüber dem Pentathionat vorhanden ist.

Zusatz von Sulfit bzw. Bisulfit hat die gleiche Wirkung wie der Zusatz von Thiosulfat. Dies ist leicht erklärlich, denn das Sulfit setzt sich nach der Gleichung: $S_4O_6'' + HSO_3' \rightleftarrows S_3O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$ alsbald mit dem Tetrathionat ins Gleichgewicht unter Bildung von Thiosulfat, und es müssen weiterhin dieselben Erscheinungen zu beobachten sein, wie bei Zusatz von Thiosulfat.

Die beschleunigende Wirkung von Sulfit bzw. Thiosulfat auf den Zerfall des Tetrathionats sieht man auch sehr deutlich an Versuchen, die Foerster und Hornig über die Zersetzung des Tetrathionats bei 100⁰ ausgeführt haben:

3,0244 $K_2S_4O_6$ (mit 0,01 Proz. SO_4''-S) ∾ 1,282 g S in 200 cm³; 100⁰

Stunden	Abgeschiedener S g	SO_2-Schwefel g	Polythionat-Schwefel g	SO_4''-Schwefel g
8	0,0062	0,0107	1,298	0,0128
24	0,0089	0,0389	1,217	0,0468
72	0,221	0,144	0,799	0,157
96	0,323	0,196	0,590	0,205
120	0,403	0,230	0,434	0,242

Die Abscheidungskurve des Schwefels in Figur 35 zeigt den typischen Verlauf einer autokatalytisch beschleunigten Reaktion. Der Katalysator ist vermutlich das Sulfit, welches bei der hohen Temperatur durch den rasch erfolgenden Zerfall des Trithionats gebildet wird.

E. Josephy[24]) fand, daß eine Kaliumtetrathionatlösung sich nach 72-stündigem Erhitzen auf 100⁰ gelb färbt und Schwefelwasserstoff entwickelt. F. Foerster[39]) konnte diese Angabe nicht bestätigen.

Verlauf der Zersetzung der Pentathionats: Nach Debus[1]) scheidet sich in einer konzentrierten Kaliumpentathionatlösung schon nach 2 Tagen Schwefel ab. In verdünnteren Lösungen verläuft die Zersetzung langsamer. F. Foerster und A. Hornig[5]) stellten fest, daß eine 0,1 mol. $K_2S_5O_6$-Lösung nach 11 Tagen beginnt, Schwefel abzuscheiden. Nach 59 Tagen sind etwa 38 Proz. des Pentathionats verschwunden. Die Zersetzung besteht innerhalb dieser Zeit fast nur in einem Übergang in Tetrathionat nach: $S_5O_6'' \rightarrow S_4O_6'' + S$. Außer den genannten Zersetzungsprodukten konnte nur etwas Sulfat und eine ganz geringe Spur Sulfit nachgewiesen werden.

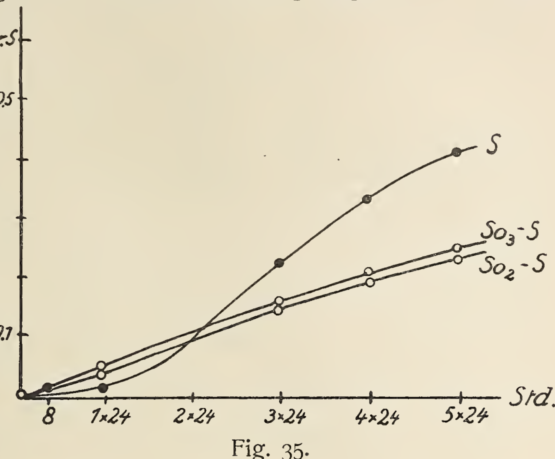


Fig. 35.

Ein von Kurtenacker und Kaufmann[78]) ausgeführter quantitativer Versuch ergab folgende Werte:

$K_2S_5O_6$ in wässeriger Lösung.
(Zimmertemperatur.)

Tage	Millimole im Liter			
	S_4O_6''	S_5O_6''	SO_4''	S
0	—	78	—	—
10	3	75	Spur	—
24	19	60	Spur	14

Die Lösung war nach 10 Tagen noch klar. In 24 Tagen sind etwa 23 Proz. des Pentathionates in Tetrathionat und Schwefel zerfallen. Außer Spuren von Sulfat wurden keine anderen Zersetzungsprodukte nachgewiesen. Die Lösung war neutral. Die von Foerster und Hornig mit 0,01 n-Jodlösung festgestellte Spur Sulfit entging den Verfassern, da sie mit 0,1 n-Jodlösung arbeiteten. Das Minus an Schwefel bei den in der Tabelle enthaltenen Versuchen wird dadurch erklärt, daß sich ein Teil des Schwefels infolge feiner Verteilung der Bestimmung entzog.

Der Zerfall des Pentathionats ist nach Kurtenacker und Kaufmann auf die gleichen Ursachen zurückzuführen wie der des Tetrathionats.

Durch Thiosulfat oder Sulfit wird die Zersetzung des Pentathionats wie die des Tetrathionats katalytisch beschleunigt und man erhält annähernd dieselben Ergebnisse wie beim Zerfall des Tetrathionats unter den gleichen Bedingungen. Dies zeigt z. B. die folgende, der Arbeit von Kurtenacker und Kaufmann[79]) entnommene Tabelle. Ein tetrathionathaltiges Pentathionat wurde mit einer kleinen Menge Kaliumbisulfit versetzt und der Reaktionsverlauf durch 24 Tage verfolgt.

$K_2S_4O_6 + K_2S_5O_6 + K_2S_2O_5$ (Zimmertemperatur.)

Tage	Millimole im Liter							
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	HSO_3'	S_2O_3''	SO_4''	S	Azidität
0	—	36	58	10	—	—	—	—
1/2 h	—	42	51	4	7	—	—	—
10	11	53	32	2	6	Spur	26	8
24	16	46	30	2	6	10	37	11

Wie ersichtlich verschwindet ein großer Teil des Sulfits knapp nach Herstellung der Lösung, da er sich mit dem Pentathionat unter Thiosulfatbildung ins Gleichgewicht setzt: $S_5O_6'' + SO_3H' \rightleftarrows S_4O_6'' + S_2O_3'' + H^{\cdot}$. Nach 10 Tagen haben sich in der Lösung demnach dieselben Produkte gebildet wie in einer Tetrathionatlösung, nur wird naturgemäß viel mehr Schwefel abgeschieden, als bei der Zersetzung des Tetrathionats. Später ändert sich die Menge der höheren Polythionate nicht mehr wesentlich. Die neu entstehenden Zersetzungsprodukte sind hauptsächlich Sulfat und Schwefel.

Einen vollständigen Überblick über den Verlauf der Zersetzung des Pentathionats ergibt ein von Foerster und Hornig[5]) bei 100° ausgeführter Versuch.

3,6155 g $K_2S_5O_6$. 1,5 $H_2O \sim$ 1,603 g S in 200 cm³ (100°).

Stunden	Abgeschiedener S g	SO_2-Schwefel g	SO_4''-Schwefel g	Polythionat-S g
6	0,207	0,0075	0,0069	1,396
12	0,243	0,0157	0,0185	1,365
24	0,279	0,0359	0,0375	1,290
48	0,493	0,125	0,137	0,875
72	0,641	0,188	0,201	0,594
120	0,777	0,262	0,261	0,343

Die Fig. 36 zeigt, daß sich in den ersten 24 Stunden fast nur Schwefel abscheidet. 87 Proz. des als fünftes Schwefelatom in dem Pentathionat vorhandenen Schwefels sind dann frei geworden. Zu dieser Zeit hat sich also das Pentathionat zum größten Teil in Tetrathionat verwandelt und die weitere Zersetzung ist die dieses Salzes. Demgemäß stimmt auch das Gepräge des Verlaufes der Kurven in der nebenst. Fig. von der 24. Stunde ab nahe mit den Kurven des Tetrathionats S. 575 (Fig. 35) überein.

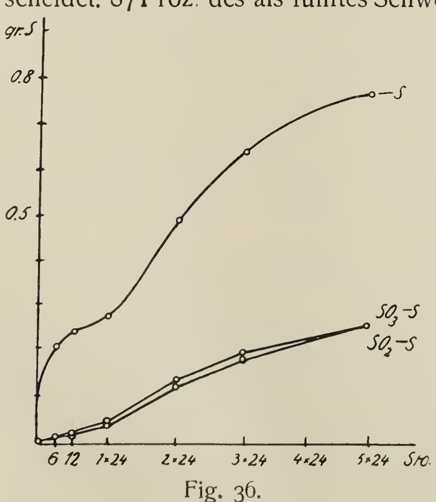


Fig. 36.

E. Josephy[24]) fand, daß eine $K_2S_5O_6$-Lösung bei 100° beträchtliche Mengen H_2S entbindet. Nach Foerster[39]) ist dies nicht richtig (siehe S. 574).

Einfluß der Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die gegenseitige Umwandlung der Polythionate. Die Zerfallsgleichungen der Polythionate

lassen einen Einfluß der H·- und OH′-Ionen nur auf die Zersetzung des Trithionats voraussehen:

$$S_5O_6'' \rightarrow S + S_4O_6'' ,$$
$$2\,S_4O_6'' \rightarrow S_3O_6'' + S_5O_6'' ,$$
$$2\,S_3O_6'' + H_2O \rightarrow S_4O_6'' + SO_3H' + SO_4'' + H^{\cdot}$$
$$\text{bzw. } S_3O_6'' + H_2O \rightarrow S_2O_3'' + SO_4'' + 2\,H^{\cdot},$$

denn nur in der Zersetzungsgleichung des Trithionats treten Wasserstoffionen auf. Die Versuche zeigen aber, daß die Wasserstoff- und Hydroxylionen die Zersetzungsvorgänge aller Polythionate im stärksten Maße beeinflussen.

Bezüglich der Einwirkung von Wasserstoffionen auf das Trithionat finden sich in der älteren Literatur widersprechende Angaben.

Nach Fordos und Gélis[96]) wird die Trithionsäure durch Zusatz von Mineralsäuren scheinbar beständiger gemacht. Nach Debus[1]) wird die Zersetzung durch Säuren weder verzögert noch verhindert. F. Kessler[12]) gibt an, daß Salzsäure die Zersetzung des Trithionats beschleunigt. F. Foerster und A. Hornig[5]) wiesen nach, daß eine mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzte Lösung von Natriumtrithionat rasch Schwefel abscheidet.

Nach quantitativen Versuchen von A. Kurtenacker und M. Kaufmann[78]) geht die Zersetzung des Trithionats in saurer Lösung viel rascher vor sich als in der neutralen Lösung.

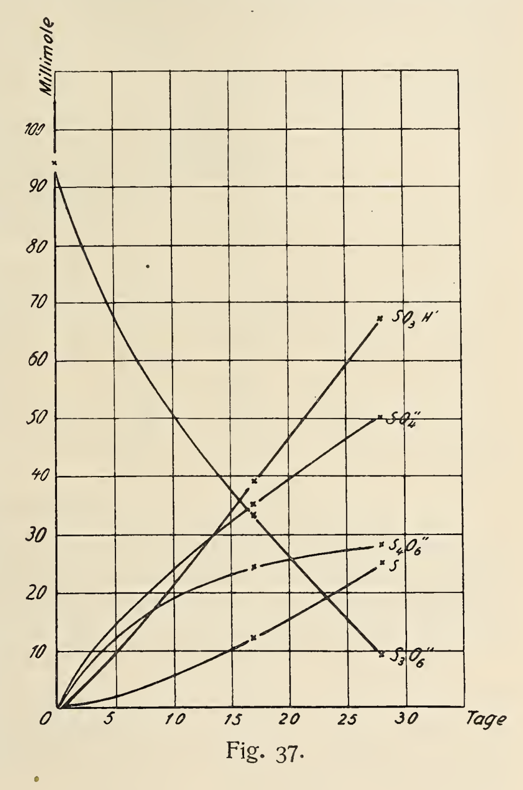


Fig. 37.

$K_2S_3O_6$, gelöst in n-HCl. (Zimmertemperatur.)

Tage	Millimole im Liter				
	S_3O_6''	S_4O_6''	HSO_3'	SO_4''	S
0	94	—	—	—	—
17	33	24	39	35	12
28	9	28	67	50	25

Wie ersichtlich (Fig. 37) verschwinden innerhalb 28 Tagen über 90 Proz. des Trithionates, während bei den entsprechenden Versuchen in neutraler Lösung in derselben Zeit nur 55 Proz. des Trithionates zersetzt waren. Der Zersetzungsvorgang erfolgt im übrigen in demselben Sinne wie in der neutralen

Lösung (S. 569), nur wird das nach Gleichung (1) entstehende Thiosulfat zum großen Teile im Sinne der Gleichung: $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightarrow S + SO_3H'$ in Schwefel und Sulfit zerlegt.

Pentathionat ließ sich nach 28 Tagen noch nicht nachweisen, nach 45 Tagen fanden sich geringe Mengen davon vor.

Die Wirkung der Wasserstoffionen auf den Zerfall des Trithionats zeigt auch sehr deutlich ein von F. Foerster[112]) ausgeführter Versuch, bei welchem der Zerfall einer mit Kaliumacetat versetzten 0,1 mol. $K_2S_3O_6$- Lösung bei 50° gemessen wurde. Durch den Zusatz von Kaliumacetat wird die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung dauernd niedrig gehalten. Als Reaktionsprodukte entstehen in diesem Falle nur Thiosulfat und Sulfat, da die weiteren Zersetzungsvorgänge des Thiosulfats infolge Mangels an Wasserstoffionen unterbleiben. (Siehe S. 569):

$K_2S_3O_6 + K \cdot C_2H_3O_2$ (50° C).

Stunden	Vom angewandten Polythionat-S umgewandelt in S_2O_3'' Proz.	SO_4'' Proz.	$S_2O_3'' + SO_4''$ insgesamt Proz.
3	13,3	—	19,9
12	38,8	20,2	59,0
24	54,3	—	81,3
48	63,8	32,0	95,8
96	65,6	—	98,4
144	66,0	33,3	99,3

Wie aus der Tabelle hervorgeht, werden in 12 Stunden erst 59 Proz. des Trithionats zersetzt, während E. Josephy[24]) konstatierte, daß eine wässerige Lösung von Kaliumtrithionat bei 50° bereits in 8 Stunden vollständig zerfällt. Die Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration durch den Acetatzusatz bewirkt also eine sehr starke Verzögerung des Zersetzungsvorganges.

Die weitere Herabsetzung der Wasserstoffionenkonzentration bzw. die Erhöhung der Hydroxylionenkonzentration bewirkt zunächst keine Änderung des Zersetzungsvorganges von Trithionat. Nach Raschig[2]) zerfällt Trithionat beim Kochen mit 0,1 n-Natriumkarbonatlösung innerhalb 1 Stunde quantitativ im Sinne der Gleichung:

$$Na_2S_3O_6 + Na_2CO_3 = Na_2S_2O_3 + Na_2SO_4 + CO_2.$$

Nach ½-stündigem Kochen hatten sich etwa 85 Proz. des Trithionats zersetzt.

Die weitere Steigerung der Hydroxylionenkonzentration bewirkt, wie auf S. 559 angegeben, eine Änderung des Reaktionsverlaufes, indem statt Sulfat Sulfit als Reaktionsprodukt entsteht. Über die Ursachen und den Mechanimus dieser Änderung des Reaktionsschemas ist nichts Näheres bekannt.

Auf Tetra- und Pentathionatlösungen äußert sich der Einfluß der Wasserstoffionen entgegengesetzt wie auf Trithionatlösungen. Debus[1]) zeigte nämlich, daß Tetra- und Pentathionat durch Säurezusatz bedeutend beständiger gemacht werden. 10 ccm einer 10 proz. Kaliumtetrathionatlösung, mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt, hatten nach 1 Woche noch keine Spur Pentathionat gebildet, während eine gleichkonzentrierte, jedoch neutrale Tetrathionatlösung

bereits nach 76 Stunden die Pentathionatreaktion gab. Eine neutrale Kaliumpentathionatlösung begann nach 3 Tagen Schwefel abzuscheiden. 10 ccm derselben Lösung mit einem Tropfen Salzsäure versetzt, zeigten jedoch erst nach 9 Monaten den ersten Anflug von Schwefel. Eine mit 3 Tropfen Salzsäure versetzte Lösung blieb auch nach dieser Zeit noch klar. Foerster und Hornig[5]) untersuchten 0,1 mol.-Polythionatlösungen, die mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt waren, in bezug auf die Geschwindigkeit ihrer Zersetzung bei 100°. Auch diese Versuche ergaben, daß die Zersetzung beider Säuren durch Wasserstoffionen sehr verzögert wird. So zerfielen in der sauren Lösung in 48 Stunden etwa 36 Proz. der angewendeten Pentathionsäure, während in der neutralen Lösung in der gleichen Zeit schon 87 Proz. des Pentathionats zerfallen waren.

Da Wasserstoffionen den Zerfall des Tetra- und Pentathionats verzögern, so darf man erwarten, daß Hydroxylionen denselben beschleunigen. Dies trifft tatsächlich zu. Man weiß schon lange, daß die Pentathionsäure durch verdünnte Lauge fast momentan unter Schwefelabscheidung zersetzt wird. Man suchte sich diese in der Zersetzungsgleichung nicht begründete Wirkung der Lauge dadurch zu erklären, daß die Lauge das entstandene Tetrathionat weiter zerlegt und dadurch das Gleichgewicht immer wieder stört. Dies ist aber nicht die alleinige Ursache der Hydroxylionenwirkung, denn nach F. Raschig[2]) wird das Pentathionat durch Natriumkarbonat bei Zimmertemperatur innerhalb 1 Stunde quantitativ in Schwefel und Tetrathionat zerlegt, ohne daß das letztere angegriffen würde.

Hydroxylionen in geringer Konzentration wirken, wie auf S. 560 angegeben wurde, auf Tetrathionat nach der folgenden Gleichung zersetzend ein:

$$4\,S_4O_6'' + 6\,OH' = 5\,S_2O_3'' + 2\,S_3O_6'' + 3\,H_2O.$$

Diese recht komplizierte und undurchsichtige Reaktion kann nun in Zusammenhang mit dem in neutraler Lösung beobachteten Zerfall des Tetrathionats ziemlich einfach gedeutet werden. Man muß nur annehmen, daß in den alkalischen Lösungen zunächst die gleiche Spaltung des Tetrathionats erfolgt, wie in der neutralen Lösung:

$$2\,S_4O_6'' = S_3O_6'' + S_5O_6''.$$

Das in alkalischer Lösung unbeständige Pentathionat würde sich aber sofort nach der bekannten Reaktion (S. 560) in Thiosulfat umlagern:

$$2\,S_5O_6'' + 6\,OH' \rightarrow 5\,S_2O_3'' + 3\,H_2O.$$

Die Ursache des Wasserstoff- und Hydroxylioneneinflusses auf die in Rede stehenden Reaktionen ist bisher unerklärt geblieben. Offenbar verlaufen die Zersetzungsvorgänge der Polythionate in Wirklichkeit verwickelter als es die oben gegebenen Reaktionsgleichungen anzeigen.

Einwirkung von Tri- auf Pentathionat.

Kurtenacker und Kaufmann[78]) untersuchten die Wechselwirkung von Tri- und Pentathionat, hauptsächlich um festzustellen, ob eine Reaktion im Sinne der Gleichung: $S_3O_6'' + S_5O_6'' \rightarrow 2\,S_4O_6''$ stattfindet. (Siehe S. 568.)

Die Ergebnisse eines in neutraler Lösung durchgeführten Versuches sind nachstehend zusammengestellt (Fig. 38).

$K_2S_3O_6 + K_2S_5O_6$ in wässeriger Lösung (Zimmertemperatur.)

Tage	Millimole im Liter							
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	HSO_3'	S_2O_3''	SO_4''	S	Azidität
0	66	3	66	—	—	Spur	—	—
1	64	22	47	—	2	Spur	20	—
7	57	45	26	2	5	7	38	8
21	41	51	23	3	5	24	49	23
32	36	50	26	3	3	39	52	38

Aus den Versuchsresultaten ist ersichtlich, daß in der untersuchten Lösung wohl eine Reaktion stattfindet, die aber keineswegs der obigen Gleichung entspricht. Vielmehr liegt wenigstens in den ersten Tagen der Wechselwirkung eine rasch verlaufende Zersetzung des Pentathionats im Sinne der Gleichung: $S_5O_6'' \rightarrow S_4O_6'' + S$ vor, denn das Gewicht des abgeschiedenen Schwefels entspricht ziemlich genau der Abnahme des Pentathionat- und der Zunahme des Tetrathionatgehaltes. Während in einer reinen Pentathionatlösung in 24 Tagen nur etwa 23 Proz. des Pentathionats zerlegt werden (S. 575), sind hier in 7 Tagen über 60 Proz. des Pentathionats verschwunden. Das Trithionat selbst beteiligt sich scheinbar gar nicht an der Reaktion. Es zerfällt mit annähernd derselben Geschwindigkeit wie in der wässerigen Lösung des reinen Trithionats (S. 569).

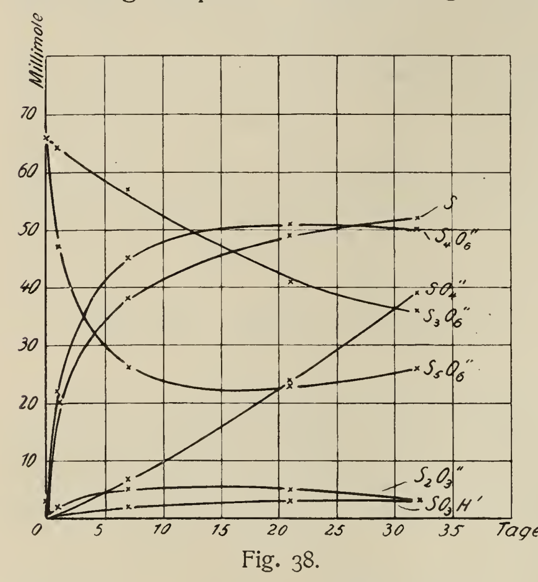


Fig. 38.

Die Versuche zeigen also, daß Tri- und Pentathionat miteinander nicht unmittelbar reagieren, jedenfalls nicht nach der oben angegebenen Gleichung.

Die hier obwaltenden Verhältnisse sind sehr ähnlich denen bei der Einwirkung von Thiosulfat (Sulfit) auf die höheren Polythionate (S. 573 u. 575). Auch hier liegt eine katalytisch beschleunigte Zersetzung des Pentathionats vor, wobei unentschieden bleibt, ob die katalytische Wirkung in diesem Falle auf das Trithionat selbst oder auf das aus demselben durch Zersetzung entstandene Sulfit zurückzuführen ist.

Das nach 7 Tagen erreichte Mengenverhältnis von Tetra- und Pentathionat wird durch den weiteren Zerfall des Trithionats nur mehr wenig geändert. Bei diesem Zerfall des Trithionats sollte nach den Beobachtungen an reinen Trithionatlösungen u. a. viel Tetrathionat entstehen. Eine Anreicherung des letzteren scheint aber mit dem erreichten Tetra-Pentathionatgleichgewicht nicht vereinbar zu sein, weshalb die Zersetzung des Trithionats in der Richtung der Schwefel- und Sulfatbildung abgelenkt wird.

Auch in saurer Lösung findet, wie der folgende Versuch (Fig. 39) zeigt, eine Wechselwirkung zwischen Tri- und Pentathionat unter Tetrathionatbildung nicht statt:

$K_2S_3O_6 + K_2S_4O_6 + K_2S_5O_6$ gelöst in n-HCl (Zimmertemp.)

Tage	Millimole im Liter					
	S_3O_6''	S_4O_6''	S_5O_6''	HSO_3'	SO_4''	S
0	63	31	43	—	—	Spur
1	61	30	45	1	2	1
8	47	35	46	7	12	2
20	30	42	45	10	31	7
32	14	60	33	26	35	23

Die Polythionate wurden in n-Salzsäure gelöst. Die Versuchsergebnisse unterscheiden sich von den in der neutralen Lösung beobachteten dadurch, daß die Pentathionatmenge innerhalb 20 Tagen keine merkbare Änderung erfährt. Dies hängt offenbar damit zusammen, daß das Pentathionat in saurer Lösung ungleich beständiger ist, als in der neutralen Lösung. Außerdem dürfte aber auch der Umstand eine Rolle spielen, daß die hier verwendete Lösung von vornherein eine beträchtliche Menge Tetrathionat enthielt. Die Änderungen, die in der Zusammensetzung der Lösung zu beobachten sind, rühren hauptsächlich von dem Zerfall des Trithionats her, der in der sauren Lösung bedeutend rascher erfolgt, als in der neutralen Lösung. Es entstehen dieselben Zersetzungsprodukte wie beim Zerfall des reinen Trithionats in salzsaurer Lösung (S. 577) und auch in ähnlichen Mengenverhältnissen.

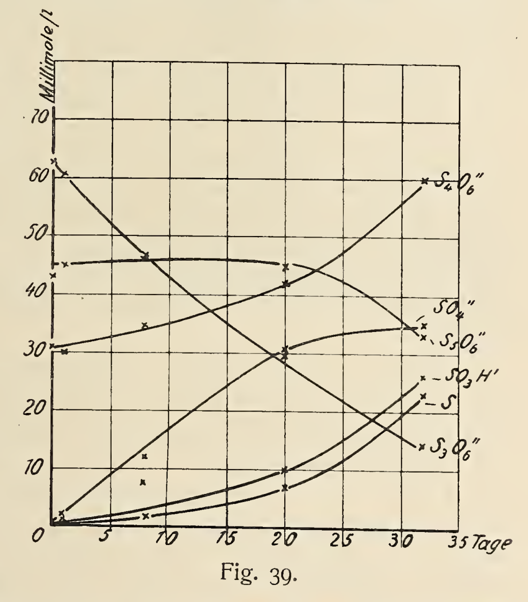


Fig. 39.

Analytisches.

Zum Nachweis der Polythionate sind folgende Reaktionen anwendbar:

Alle Polythionate geben mit Silbernitrat weiße Niederschläge, welche unter Bildung von Silbersulfid bald schwarz werden. Zu beachten ist, daß die Thioschwefelsäure das gleiche Verhalten zeigt.

Mercuronitrat gibt mit Trithionatlösung einen schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfid, während Tetra- nnd Pentathionat schön gelbe Niederschläge liefern, welche wahrscheinlich aus Doppelverbindungen von Quecksilbersulfid mit Mercurosulfat bestehen. Die Reaktion ist sehr gut geeignet, um Trithionat neben den beiden anderen Polythionaten nachzuweisen, freilich auch wieder unter der Voraussetzung, daß keine Thioschwefelsäure zugegen ist.

Mit Kupfersulfatlösungen gibt das Trithionat beim Aufkochen einen schwarzen Niederschlag von Kupfersulfid. Tetra- und Pentathionat geben bei kurzem Aufkochen keinen Niederschlag. Doch fallen sie bei gleichzeitiger Anwesenheit von Trithionat zum Teil mit diesem aus. Auch die Kupferreaktion ist nur bei Abwesenheit von Thiosulfat zum Nachweis des Trithionats verwendbar. In Gegenwart von Thiosulfat läßt sich das Trithionat überhaupt nicht sicher erkennen. Man überzeugt sich von der Abwesenheit des Thiosulfats entweder durch Prüfung mit Jodlösung, welche nicht entfärbt werden darf, oder dadurch, daß die zu untersuchende Lösung beim Ansäuern mit Salzsäure klar bleibt. Bei längerem Stehen gibt das Trithionat mit Salzsäure allerdings auch eine Trübung von Schwefel.

Pentathionat unterscheidet sich von den anderen Polythionaten hauptsächlich durch zwei Reaktionen: Mit einigen Tropfen Alkalilauge entsteht augenblicklich eine Trübung von Schwefel, die nach einigem Stehen, besonders aber beim Erwärmen wieder verschwindet (siehe S. 560). Die Lösungen der beiden anderen Polythionate bleiben auf Zusatz von Lauge klar. Auch die Thioschwefelsäure wirkt nicht störend. Ammoniakalische Silberlösung wird schon durch Spuren von Pentathionat braun bis schwarz gefärbt. Bei größeren Mengen Pentathionat entsteht ein schwarzer Niederschlag. Die Silberreaktion ist nach Foerster und Hornig[5]) viel empfindlicher als die Reaktion mit Lauge. Benutzt man als Reagens eine 5proz. Silbernitratlösung, die mit etwa der doppelten zur Erzeugung einer klaren Lösung erforderlichen Menge 2-n-Ammoniak versetzt wurde, so kann man das Pentathionat noch in einer weniger als 1 Millimol/Liter enthaltenden Lösung in 10 bis 15 Minuten nach Zusatz des Reagens nachweisen. Tetrathionat stört auch in erheblichen Überschüssen nicht. Ebensowenig beeinträchtigen Thiosulfat oder Sulfit die Reaktion.

Tetrathionat läßt sich bei gleichzeitiger Anwesenheit der anderen Polythionate nicht nachweisen; auch ist der Nachweis des Trithionats bei Gegenwart von viel Thiosulfat nicht sicher durchführbar. In beiden Fällen ist man auf die quantitative Bestimmung angewiesen.

A. Sander[113]) verwendet zur Unterscheidung der Polythionate von anderen Schwefelverbindungen das Verhalten gegenüber Quecksilberchloridlösung. Die Polythionate geben mit überschüssigem Quecksilberchlorid einen weißen Niederschlag und die über demselben befindliche Flüssigkeit reagiert sauer (siehe unten). Das gleiche Verhalten zeigt von anderen in Betracht gezogenen Schwefelverbindungen nur das Thiosulfat, welches sich jedoch von den Polythionaten durch die Entfärbung von Jodlösung, sowie durch Schwefelabscheidung auf Säurezusatz unterscheidet. Sulfidion gibt wohl mit überschüssigem Quecksilberchlorid auch einen weißen Niederschlag, die Flüssigkeit reagiert aber neutral.

Quantitative Bestimmung: Wegen der Ähnlichkeit ihrer Reaktionen können nicht alle Polythionate nebeneinander auf direktem Wege bestimmt werden. Methoden zur direkten Bestimmung wurden bisher für Trithionat und Pentathionat angegeben.

E. H. Riesenfeld, E. Josephy und E. Grünthal[77]) versetzen die zu untersuchende Lösung zwecks Bestimmung des Trithionats mit einem Überschuß an Kupfersulfat und halten etwa einen Tag lang bei einer Temperatur von 70°. Eine dem vorhandenen Trithionat entsprechende Menge Kupfersulfid fällt aus: $S_3O_6'' + Cu^{\cdot\cdot} + 2H_2O = CuS + 2SO_4'' + 4H^{\cdot}$. Der Nieder-

schlag wird abfiltriert, geglüht und gewogen. Die anderen Polythionate sollen unter den angegebenen Bedingungen nicht angegriffen werden, was aber nach F. Foerster[39]) nicht genau zutrifft.

F. Raschig[2]) bestimmt das Pentathionat direkt, indem er die Lösung mit einem Überschuß an Natriumkarbonat versetzt und 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen läßt. Der nach der Gleichung: $S_5O_6'' \rightarrow S_4O_6'' + S$ ausgeschiedene Schwefel wird nach Zusatz von Specksteinpulver abfiltriert, zu Schwefelsäure oxydiert und diese bestimmt.

Die anderen Polythionate müssen bei beiden Verfahren indirekt bestimmt werden.

Ein rasch ausführbares maßanalytisches Verfahren zur indirekten Bestimmung der Polythionate nebeneinander wurde von A. Kurtenacker und K. Bittner[87]) vorgeschlagen. Danach sind 3 Titrationen notwendig: I. In einem Teil der zu untersuchenden Lösung bestimmt man die Summe der drei Polythionate nach W. Feld[101, 104]) bzw. A. Sander[114]), indem man mit einem Überschuß an gesättigter Quecksilberchloridlösung versetzt und nach dem Aufkochen die frei gewordene Säure mit Lauge und Methylorange als Indikator titriert. Die Polythionate reagieren mit Quecksilberchlorid nach den Gleichungen:

$$2S_3O_6'' + 3HgCl_2 + 4H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4Cl' + 4SO_4'' + 8H^\cdot$$
$$2S_4O_6'' + 3HgCl_2 + 4H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4Cl' + 4SO_4'' + 8H^\cdot + 2S$$
$$2S_5O_6'' + 3HgCl_2 + 4H_2O = Hg_3S_2Cl_2 + 4Cl' + 4SO_4'' + 8H^\cdot + 4S.$$

Aus einem Mol Polythionat entstehen also in jedem Falle vier Äquivalente Säure. II. Man versetzt einem weiteren Teil der ursprünglichen Lösung mit überschüssigem Sulfit, mit welchem Tetra- und Pentathionat nach F. Raschig[4]) sehr rasch und quantitativ reagieren, entsprechend den Gleichungen:

$$S_4O_6'' + SO_3'' = S_3O_6'' + S_2O_3'',$$
$$S_5O_6'' + 2SO_3'' = S_3O_6'' + 2S_2O_3''.$$

Das entstandene Thiosulfat wird nun neben dem in Überschuß zugesetzten Sulfit nach der Methode von A. Kurtenacker[115, 116]) bestimmt, welche darauf beruht, daß man die Lösung mit Formaldehyd versetzt und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Jod titriert. Durch den Formaldehyd wird das Sulfit als Formaldehydbisulfit gebunden, welches gegen Jod unempfindlich ist. Der Jodverbrauch entspricht also bloß dem anwesenden Thiosulfat. Ein Mol Tetrathionat verbraucht nach der obigen Gleichung ein Atom Jod, ein Mol Pentathionat zwei Atome Jod. Trithionat reagiert nicht mit Sulfit (s. S. 560). III. Ein dritter Teil der Polythionatlösung wird stark verdünnt und mit Cyankalium versetzt. Es finden nach Kurtenacker und Fritsch[105]) folgende Reaktionen statt:

$$S_4O_6'' + 3CN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + CNS' + 2HCN,$$
$$S_5O_6'' + 4HCN' + H_2O = S_2O_3'' + SO_4'' + 2CNS' + 2HCN.$$

Trithionat reagiert ebenfalls mit Cyankalium, jedoch unter Bildung von Sulfit: $S_3O_6'' + 3CN' + H_2O = SO_3'' + SO_4'' + CNS' + 2HCN$. Damit das Sulfit bei der Bestimmung des aus Tetra- und Pentathionat entstandenen Thiosulfats nicht störend wirkt, versetzt man die Lösung mit Formaldehyd. Hierauf säuert man mit Schwefelsäure schwach an und titriert mit Jod. Jedes Mol Tetra- oder Pentathionat entspricht einem Äquivalent Jod. Aus den Ergebnissen der drei Titrationen lassen sich die einzelnen Polythionate wie folgt berechnen:

Angenommen, es seien x Mole Trithionat, y Mole Tetrathionat und z Mole Pentathionat vorhanden; zur Bestimmung nach I seien a Äquiv. Lauge, nach II b Äquiv. Jod und nach III c Äquiv. Jod verbraucht worden. Es ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} x &= a/_4 - c \\ y &= 2c - b \\ z &= b - c. \end{aligned}$$

Sind neben den Polythionaten Sulfit und Thiosulfat anwesend, so bestimmt man diese, indem man in einer Probe den Gesamtjodverbrauch ermittelt, der der Summe Sulfit und Thiosulfat entspricht; in einer zweiten Probe wird das Thiosulfat allein nach Zusatz von Formaldehyd mit Jod bestimmt. Thiosulfat und Sulfit setzen mit Quecksilberchlorid ebenso wie die Polythionate Säure frei und zwar verbraucht 1 Mol Thiosulfat nach der Umsetzung mit Quecksilberchlorid 2 Mole Lauge, 1 Mol Bisulfit 3 Mole Lauge. Diese Werte muß man daher von den nach I erhaltenen Zahlen abziehen. Bezüglich der Ausführung der Bestimmungen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff vgl. Kurtenacker und Bittner[117]), sowie Kurtenacker und Kaufmann[80]).

Weitere Verfahren zur Bestimmung der Polythionate siehe Riesenfeld und Feld[3]), Kurtenacker und Kaufmann[81]), Eliasberg[118]), A. Sander[114]), F. Raschig[2]), N. v. Klobukow[84]), W. Feld[109]), Kessler[12]) usw.

Konstitution.

Die Frage nach der Konstitution der Polythionsäuren hat viele Forscher beschäftigt. Den heutigen Anschauungen werden die nachstehenden, von F. Martin und L. Metz[49]) auf Grund der Wernerschen Theorie aufgestellten Formelbilder vielleicht am besten gerecht (vgl. auch J. Vogel[119])).

$$\text{Trithionsäure: } H\left[\begin{array}{ccccccc} O & & \overline{O} & \diagdown\diagup & \overline{O} & & O \\ & S & & & & S & \\ O & & & -S- & & & O \end{array}\right]H,$$

$$\text{Tetrathionsäure: } H\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ O & & S \end{array}\right]\cdot\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ S & & O \end{array}\right]H\cdot \text{ (Siehe auch}^{3})).$$

$$\text{Pentathionsäure: } H\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ O & & S \end{array}\right]\cdot S\cdot\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ S & & O \end{array}\right]H \text{ oder}$$

$$H\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ O & & S \end{array}\right]\begin{array}{c} \\ \cdot S\cdot \\ \cdot \end{array}\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ S & & O \end{array}\right]H.$$

Darnach werden die Polythionsäuren als zweikernige Gebilde aufgefaßt, deren Zentralschwefelatom die Koordinationszahl 4 und die Wertigkeit + 6 besitzt. Der peripherische Schwefel ist wie der Sauerstoff negativ zweiwertig.

Die Formel der Tetrathionsäure kennzeichnet diese Verbindung in Übereinstimmung mit den Tatsachen als die stabilste Polythionsäure. Das Konstitutionsbild ist aus der Formel der Thioschwefelsäure $\left[\begin{array}{ccc} O & & O \\ & S & \\ O & & S \end{array}\right]\begin{array}{c} H \\ \\ H \end{array}$ abgeleitet,

mit der die Tetrathionsäure durch die glatt und quantitativ verlaufende Reaktion $2H_2S_2O_3 + J_2 = H_2S_4O_6 + 2HJ$ in den engsten Beziehungen steht. Nach der Annahme von Martin und Metz wird durch das Jod der dem peripherischen Schwefel zugehörige Wasserstoff wegoxydiert, wodurch dem Schwefel Gelegenheit zur gegenseitigen homöopolaren Bindung zweier Thiosulfatkerne geboten wird.

Die Tetrathionsäure entspricht in ihrer obigen Formulierung der Perschwefelsäure:

$$H\begin{bmatrix} O & & O \\ & S & \\ O & & O \end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix} O & & O \\ & S & \\ O & & O \end{bmatrix}H.$$

Tatsächlich bestehen zwischen der Tetrathionsäure und der Überschwefelsäure mannigfache Ähnlichkeiten sowohl hinsichtlich ihrer Bildung (vgl. C. J. Thatcher[75]), E. Abel[63]), als ihrer Reaktionen (vgl. Martin und Metz[49]). F. Calzolari[120]) stellte eine Reihe von Tetrathionaten her und verglich sie mit den Persulfaten von Barbieri und Calzolari[121])). Es ergab sich vollkommene Analogie bezüglich der Zusammensetzung, des Aussehens und der Löslichkeit.

In der Formel der Trithionsäure gehört der negative, peripherische Schwefel als „Brücke“ zu beiden Zentralschwefelatomen. Die Trithionsäure ist als Schwefelwasserstoff aufzufassen, dessen Wasserstoffatome durch SO_3H-Gruppen substituiert sind. Diese Sulfideigenschaft der Trithionsäure kommt unter anderem in ihrer Reaktion mit Kupfersalz zum Ausdruck.

Die Formel der Pentathionsäure bringt zum Ausdruck, daß diese Säure durch Abspaltung eines Schwefelatoms leicht in die Tetrathionsäure übergeht. Das homöopolar gebundene Schwefelatom tritt entweder zwischen oder an den Brückenschwefel der Tetrathionsäure.

Die obigen Formelbilder entsprechen in ihren wesentlichen Zügen den älteren Konstitutionsformeln von Mendelejeff[122]) und Blomstrand[123]):

Trithionsäure	Tetrathionsäure	Pentathionsäure
$S{<}^{SO_2OH}_{SO_2OH}$	$S_2{<}^{SO_2OH}_{SO_2OH}$	$S_3{<}^{SO_2OH}_{SO_2OH}$

die vor der Aufstellung der Wernerschen Theorie von vielen Forschern als die besten Konstitutionsformeln betrachtet wurden (siehe unter anderm H. Hertlein[76]), Price und Twiss[124]), J. E. Mackenzie und H. Marshall[66]), F. Raschig[2])).

Bezüglich anderer Ansichten über die Konstitution der Polythionsäuren vgl. A. Michaelis[125]), H. Debus[1]), M. Berthelot[126]), A. Gutmann[107]), E. Abel[63]), E. H. Riesenfeld und G. W. Feld[3]), F. Raschig[2]), A. Benrath[127]), f. Vogel[128]).

Abgeschlossen Januar 1927.

A. Kurtenacker.

Literatur.

Das folgende Verzeichnis enthält die gesamte Literatur für alle Abschnitte der Chemie des Schwefels, mit Ausnahme der Arbeiten über Polythionsäuren, die auf S. 629 zusammengestellt sind.

1) H. Kopp, Geschichte der Chemie, III. Teil, S. 300ff.; 1845.
2) Wasserberg, Abhandlung über den Schwefel, Wien 1788.
3) Humphrey Davy, Gilb. Ann. **35**, 278; 1808.
4) Gay Lussac und Thénard, Gilb. Ann. d. Phys. **35**, 292; 1809.
5) R. v. Hasslinger, Monatsh. **24**, 729; 1903. Sitzber. Wien. Ak. d. Wiss. 588; 1903.
6) H. Moissan, Ann. Chim. Phys. (VIII) **10**, 433; 1907; C. r. **137**, 547; 1903.
7) M. C. Schuyten, Chem. Zentralbl., 1904, II, 289.
7a) Clarke, Chem. N. **61**, 31 (1890).
8) C. A. Young, Sill. Am. J. Sc. [3] **4**, 356; 1872.
9) W. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **80** A. 50; 1907.
10) W. Lockyer, Proc. Roy. Soc. **84**, 426; 1910.
11) Habermann, Z. anorg. Chem. **38**, 101; 1904.
12) E. E. Sommermeyer, J. A. Soc. **26**, 764; 1904.
13) G. Tammann, Z. phys. Chem. **9**, 416; 1885.
14) W. Koch, Z. physiol. Chem. **53**, 496; 1907, nach Ch. Zentralbl., 1908, I, 142.
15) K. Kojo, Chem. Zentralbl., 1912, I, 835.
16) A. Etard u. O. L. Olivier, C. r. **95**, 846; 1882.
17) L. Olivier, C. r. **95**, 846; 1882.
18) L. Olivier, C. r. **106**, 1744; 1888.
19) Winogradsky, Extr. Ann. Inst. Pasteur **3**, 2; 1890.
20) A. Sella, Nachr. Gött. Ges. (1891), 311.
21) Yegunow, Arch. d. sc. biol. Petersb. **3**, 381; Jahresber., 1895, 519.
22) A. P. Wills, Phil. Mag. [5] **45**, 432; 1898.
22a) E. Rutherford u. J. Chadwick, Nature, **113**, 457 (1924).
23) Mrazec, Chem. Zentrbl., 1905, II, 1045.
24) E. Divers u. T. Shimidzu, Chem. News **48**, 284; 1883.
25) N. Fukuchi, N. Jb. Mineral. I, 1909, 163; nach Chem. Zentralbl. 1909, II, 380.
26) R. Helmhacker, Berg- u. Hüttenm. Ztg. **53**, 289; 1894.
27) C. Hintze, Handbuch d. Mineralogie, Bd. I, 75ff; Leipzig 1898.
28) L. Ilosvay, Z. Krist. **10**, 91; 1885.
29) G. v. Lasaulx, Jb. Mineral. 490; 1879.
30) G. Spezia, Z. Kryst. **24**, 412; 1895.
31) A. Daubrée C. r. **92**, 101; 1880.
32) S. Meunier, C. r. **135**, 915; 1903.
33) G. Ulex, Journ. pr. Chem. **57**, 331; 1852.
34) G. Lunge, Handb. d. Sodaind. I, 13; Braunschweig 1903.
34a) F. Haber, Z. Elektroch. **9**, 40; 1903.
35) L. Pfeiffer, Arch. Pharm. **227**, 1134 (1889); Ber. Dt. Chem. Ges. **23**, R. 192; 1890.
36) L. Parodi u. Barbaglia, in A. W. Hofmanns Ber. über d. chem. Industrie auf d. Wien. Ausst. 1873.
37) A. Peratoner, Chem. Zentrbl., 1909, II, 479.
37a) H. Frasch, Min. Resources of the Un. St. 29, 1903; N. Jb. Mineral. **1**, 328; 1906.
38) G. Lunge, Z. angew. Chem. **18**, 1009; 1905.

39) R. Witzek, J. Gasbel. **46**, 21, 185 nach Chem. Zentr., 1903, I, 1052.
40) H. v. Wartenberg, Z. phys. Chem. **67**, 446 (1909).
40a) G. Preuner u. Brockmöller, Z. phys. Ch. **81**, 129 (1912).
40b) Parravano u. de Cesaris, Gazz. chim. ital. **47**, 144 (1917).
40c) E. T. Allen u. Lombard, Am. Sc. Sill. [4] **43**, 175 (1917).
40d) Costeanu, Ann. chim phys. [9] **2**, 189 (1914).
41) R. F. Carpenter u. S. E. Linder, J. Soc. chem. Ind. **22**, 457; (1903).
41a) Damme u. E. Tietze, Die nutzbaren Mineralien I, 1913.
42) E. Drößler, Die technische Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation und ihre volkswirtschaftliche Bedeutung. Leipzig 1908.
43) A. Smith u. C. M. Carson, Proc. Roy. Soc. Edinb. **26**, 352 (1907).
44) R. Threlfall, J. H. Brearley u. J. R. Allen, Proc. Roy. Soc. **56**, 32; 1894.
45) C. Malus, Ann. Chim. Phys. [7] **24**, 491; 1901.
46) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **54**, 55, 1906.
47) H. R. Kruyt, Z. phys. Chem. **65**, 486; 1909.
48) H. Kopp, Lieb. Ann. **93**, 129; 1855.
48a) H. Mark, K. Weißenberg u. H. W. Gonell, Z. Elch. **29**, 364 (1923).
48b) H. Mark u. E. Wigner, Z. phys. Ch. **111**, 398 (1924).
48c) V. Rosicky, Z. Krist. **58**, 113 (1923).
49) F. Ahrens, Ber. Dt. Chem. Ges. **23**, 2708; 1890.
50) C. F. Schönbein, Journ. pr. Chem. **55**, 161; 1852.
51) R. E. Marchand u. Th. Scherer, Journ. pr. Chem. **24**, 129; 1841.
52) Ch. St. Claire Deville, C. r. **26**, 117; 1848.
53) G. Pisati, Gazz. Chim. **4**, 29; 1874.
54) W. Spring, Bull. Ac. Roy. Belg. [3] **2**, 83 u. 88; 1881; J. B. **1881**, 1084.
55) A. Schrauf, Wied. Ann. [2] **27**, 300; 1886.
56) V. Goldschmidt, Ann. d. K. K. Naturhist. Hofmus. Wien I, 127; 1886.
57) Vicentini u. D. Omodei, Atti R. Ac. Tor. 23; 1887; Wied. Ann. Beibl. **12**, 176; 1888.
58) J. Dewar, Chem. News **85**, 289; 1902.
59) H. Fizeau, C. r. **68**, 1125, 1869; Pogg. Ann. **138**, 26; 1869.
60) L. Péan de St. Gilles, C. r. **48**, 398; 1859.
61) J. Russner, Diss. Jena s. Wied. Ann. Beibl. **6**, 199, 1882. Z. f. Kryst. **12**, 322; 1887.
62) A. Schrauf, Sitzber. Wien. Ak. Wiss. **41**, 794; 1860.
63) V. Regnault, Ann. chim. phys. [3] **9**, 322; 1844.
64) H. Kopp, Lieb. Ann. Suppl. **3**, 291; 1864.
65) R. Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1; 1870.
66) W. A. Kurbatoff, J. Russ. ph.-chem. Ges. **41**, 311 (1909).
67) A. Wigand, Nieuwe Verh. Bat. Gen. Rotterdam [2] **2**, 2, 1906; Ann. Phys. (4) **22**, 64 (1907).
68) W. Nernst, F. Koref u. F. A. Lindemann, Sitzber. Pr. Ak. Wiss. Berlin **1910**, 247.
68a) W. Nernst, Ann. Phys. [4] **36**, 395 (1911).
69) C. Forch u. P. Nordmeyer, Ann. Phys. [4] **20**, 423; 1906.
70) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **76**, 322; 1905.
71) Th. W. Richards u. F. G. Jackson, Z. phys. Chem. **70**, 414; 1910.
72) H. Barschall, Z. Elektroch. **17**, 341; 1911.
73) W. Muthmann u. Bruhns, Z. Kryst. **17**, 336; 1890.
73a) E. Mitscherlich, Ann. chim. phys. **24**, 264; 1823.
74) A. Smith u. R. H. Brownlee, Z. phys. Chem. **61**. 209; 1907.
75) O. Bütschli, Unters. von Mikrostr. des erstarrten Schwefels. Leipzig 1900.
76) M. Toepler, Wied. Ann. [2] **47**, 169, 1892 u. **53**, 343; 1893.
77) V. Regnault, Ann. chim. phys. **73**, 5; 1840.
78) J. Thoulet u. H. Lagarde, C. r. **94**, 1512; 1882.
79) L. T. Reicher, Z. Kryst. **8**, 593, 1884; Rec. trav. Pays-Bas **2**, 246; 1884.
80) Tammann, Ann. Phys. [3] **68**, 633; 1899.
80a) H. R. Kruyt, Z. phys. Ch. **81**, 726 (1913).
81) E. Mallard, J. d. phys.]2] **2**, 217; 1884.
82) D. Gernez, C. r. **100**, 1343, 1382; 1885; **98**, 810, 144, 915; 1884; **101**, 313; 1885.
83) G. Tammann, Kristallisieren u. Schmelzen, S. 274. Leipzig 1903.

84) B. C. Brodie, Proc. Roy. Soc. **7**, 24; 1856; nach Lieb. Ann. **92**, 237; 1854 u. J. pr. Ch. **62**, 336, (1854).
85) D. Gernez, C. r. **82**, 1152; 1876.
86) K. Schaum, Z. Krist. **17**, 336; 1890.
87) A. Smith u. W. B. Holmes, Z. phys. Chem. **42**, 469; 1903.
88) A. Wigand, Z. phys. Chem. **65**, 442; 1909.
89) A. Wigand, Z. phys. Chem. **75**, 235; 1910.
90) B. Roozeboom, Rec. trav. chim. Pays-Bas **6**, 315; 1887.
91) G. Tammann, Ann. Phys. [2] **68**, 633; 1899.
92) G. Tammann, Ann. Phys. [4] **3**, 178; 1900.
92a) B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I, 183.
93) C. C. Person, Ann. chim. phys. [3] **21**, 323; 1847; C. r. **23**, 162; 1846.
94) H. R. Kruyt, Z. phys. Chem. **64**, 513; 1908.
95) R. Fellinger, Ann. Phys. [4] **7**, 332; 1903.
96) J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. **55**, 374; 1906.
97) W. Nernst, J. d. chim. phys. **8**, 265; 1910.
98) W. Nernst, Sitzber. Pr. Ak. Wiss. Berlin **1910**, 262.
99) J. Meyer, Z. Elektroch. **16**, 132 u. 199; 1910.
99a) J. Iitaka, Sc. Rep. Tohoku Univ. **8**, 99 (1919).
99b) K. Stratton u. J. R. Partington, Phil. Mag. [6] **43**, 436 (1922).
100) A. Wigand, Ann. Phys. [4] **29**, 2; 1909.
101) A. Wigand, Z. phys. Chem. **63**, 273; 1908.
102) R. Brauns, Zentr. Min. 1905, 678; nach Chem. Zentr. 1906, I, 8.
103) Ruys, Rec. trav. chim. Pays-Bas **3**, 1; 1884.
104) J. H. van't Hoff, C. r. **100**, 1539; 1885.
105) J. W. Judd, J. Chem. Soc. **57**, 404; 1890.
105a) Fraenkel, Goez, Z. anorg. Chem. **144**, 45 (1925).
106) D. Gernez, C. r. **95**; 1278; **97**, 1298, 1366; 1883.
107) R. Schenck, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 351, (1902); **36**, 979, (1903).
108) A. Findlay, Phasenregel, p. 45.
109) G. Tammann, Z. phys. Chem. **23**, 326 (1897).
110) L. Frischauer, C. r. **148**, 1281, (1909).
110a) Brame, C. R. **37**, 334; 1853. Inst. **1853**, 304.
111) P. Duhem, Z. phys. Chem. **23**, 193; 1897.
112) W. Ostwald. Lehrb. d. allg. Ch. II, 2, 450. Leipzig.
113) W. Salomon, Ann. Chem. **308**, 18; 1899; Ges. z. B. Nat. Marb. **36**, 1899.
114) L. Maquenne, Bull. Soc. chim. **41**, 238; 1884; C. r. **100**, 1499; 1885.
115) Thénard, Ann. chim. phys. **48**, 79; 1831.
116) Ch. St. Claire Deville, C. r. **34**, 534 u. 561; 1852.
117) Ch. St. Claire Deville, C. r. **56**, 39; 1863.
118) H. Debray, C. r. **46**, 576; 1858.
119) Payen, C. r. **34**, 456 u. 508; 1852.
120) D. Gernez, J. Phys. [2] **4**, 349; 1885.
121) Spica, Atti R. Inst. Ven. [6] **2**, 1149, (1883/84); Z. Kryst. **11**, 409; 1886.
122) P. Sabatier, C. r. **100**, 1346; 1885.
123) L. Maquenne, C. r. **100**, 1499; 1885.
124) E. Royer, C. r. **48**, 845; 1859.
125) Des Champs d'Avallon, C. r. **58**, 54; 1864.
126) Bloxam, Chem. News **53**, 181; 1886.
127) R. Brauns, Verh. d. Vers. D. Ntf. u. Ärzte (1899) II 189; N. Jb. Mineral. Beil.-Bd. **13**, 39; 1900.
128) J. Fritzsche, Pogg. Ann. **42**, 453; 1837.
129) P. Sabatier, C. r. **100**, 1585; 1885.
130) D. Gernez, C. r. **100**, 1584; 1885.
131) C. Friedel, Bull. soc. chim. **32**, 114; 1879.
132) R. Engel, C. r. **112**, 866; 1891; Bull. soc. chim. [3] **6**, 12; 1891.
133) C. Friedel, C. r. **112**, 834; 1891
134) G. Magnus, Pogg. Ann. **92**, 308; 1854.
135) E. Mitscherlich, J. pr. Ch. **67**, 369; 1856.
136) G. Magnus u. R. Weber, Pogg. Ann. **99**, 145; 1856.

137) M. L. Frankenheim, J. pr. Ch. **16**, 1; 1839.
138) H. Biltz, Ber. Dt. Chem. Ges. **21**, 2013 (1888).
139) O. Bleier u. L. Kohn, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 50; 1900.
140) Ch. Jones, Chem. News **41**, 170 u. 244; 1880.
141) F. Knapp, J. pr. Ch. [2] **38**, 48; 1890, **43**, 305; 1891.
142) F. Wöhler, Lieb. Ann. **86**, 373; 1853.
143) W. Biltz u. W. Gahl, Nachr. Götting. Ges. **1904**, 300.
144) W. Stein, J. pr. Chem. [2] **6**, 178; 1872.
145) E. Paterno u. A. Mazzucchelli, Atti R. Acc. Linc. [V] **16**, 465, (1907).
146) H. Callendar u. A. Griffiths, Proc. Roy. Soc. **49**, 56; 1891.
146a) J. Caravos Gill, Z. analyt. Ch. **33**, 54 (1894).
147) W. A. Orloff, J. Russ. G. **34**, 52; 1902; **33**, 397; 1901.
148) Dumas, Ann. Chim. Phys. [2] **50**, 175; 1832.
149) Ch. St. Cl. Deville, C. r. **26**, 117; 1848.
150) M. Berthelot, Ann. chim. phys. [3] 55, 211; 1859.
151) J. Moutier u. H. Dietzenbacher, C. r. **60**, 353; 1865.
152) Marx, Schweiggers J. **60**, 1; 1830.
153) G. Pisati, Gazz. chim. **4**, 29; 1874; **7**, 337; 1877.
154) J. Dussy, C. r. **123**, 305; 1896.
155) C. Malus, C. r. **130**, 1708; 1900.
156) F. Hoffmann u. R. Rothe, Z. phys. Chem. **55**, 113; 1906; **59**, 448, (1907).
157) A. Smith u. C. M. Carson, Z. phys. Chem. **57**, 685; 1907.
158) H. W. Bakhuis Roozeboom, Het. Gleichgew. Braunschw. 1901, I, 183.
159) J. Bancroft, J. phys. Chem. **2**, 140; 1897.
160) A. Smith, Proc. Edinb. Soc. **24**, 342; 1902.
161) A. Smith u. W. B. Holmes, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 2992; 1902.
162) A. Smith u. Carson, Z. phys. Chem. **77**, 661; 1911.
163) A. Smith u. Carson, Z. phys. Chem. **61**, 200 (1907).
164) A. Smith, Proc. Edinb. Soc. **25**, 588, 590; 1905.
165) A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, [III] Z. phys. Chem. **52**, 602; 1905.
166) A. Smith, W. B. Holmes u. E. S. Hall, [II] Z. phys. Chem. **54**, 257; 1906; J. Amer. chem. Soc. **27**, 797; 1905.
167) A. Smith u. R. H. Brownley, Z. phys. Chem. **61**, 200, 209; 1907.
168) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] **49**, 435 u. 467; 1857; C. r. **44**, 318 u. 378 u. 563, (1857).
169) Schrötter, Wien. Ak. Ber. **1848**, II, 200.
170) A. Moitessier, Mem. Ac. Montpellier **6** [1] 107, (1866); nach J. B. **1866**, 27.
171) F. W. Küster, Z. anorg. Chem. **18**, 365; 1898.
172) K. Schaum, Lieb. Ann. **308**, 18; 1899; Ges. z. Bef. Natw. Marburg 36; 1899.
173) A. Wigand. Z. phys. Chem. **72**, 752; 1910.
174) W. Müller, Pogg. Ann. **127**, 404, (1866) u. **133**, 347, (1868).
175) J. Gal, C. r. **114**, 1183; 1892; **116**, 1373; 1893.
176) G. Preuner u. W. Schupp, Z. phys. Chem. **68**, 129; 1909.
177) S. de Luca u. J. Ubaldini, C. r. **64**, 1200; 1867.
177a) Leonhard, Analyst. **26**, 319; 1901.
178) H. Dietzenbacher, Pogg. Ann. **124**, 644; 1885; C. r. **56**, 39; 1863.
178a) E. Horsford, Amer. Ass. Proc. **6**, (1851).
179) T. P. Dale, Phil. Mag. [5] **27**, 52; 1889.
180) A. Wigand, Z. phys. Chem. **77**, 423; 1911.
181) L. Arons, Wied. Ann. **106**, 2353; 1894.
182) W. A. D. Rudge, Proc. Cambridge Soc. **16**, 55 (1911); nach Chem. Zentr. 1911, I, 1185.
183) W. Ramsay, J. chem. Soc. **35**, 463, 1689; 1879.
183a) G. W. Osann, Pogg. Ann. **31**, 33; 1834.
184) M. L. Frankenheim, J. pr. Ch. **54**, 460; 1851.
184a) Ch. St. Claire-Deville, C. r. **25**, 857; 1847; C. r. **26**, 117; 1848.
185) W. Treitschke u. K. Beck, Z. phys. Chem. **58**, 433; 1907.
186) C. M. Despretz, C. r. **7**, 589; 1839.
187) L. Rotinjanz, Z. phys. Chem. **62**, 609; 1908.
187a) C. Coleridge Farr u. D. B. Macleod, Proc. Roy. Soc. (A) 97, 80 (1920).

188) G. Capelle, Bull. Soc. chim. [4] **3**, 764; 1908.
189) G. Quincke, Ann. Phys. [4] **26**, 625; 1908.
190) H. Zickendraht, Ann. Phys. [4] **21**, 141, 1906; ferner Chem. Ztg. (1907) 331.
190a) J. Jitaka, Sc. Rep. Tohoku **8**, 99 (1919).
190b) J. Classen, Jahrb. Hamb. wiss. Anst. **6**, 115 (1888); Z. Instr. **11**, 301 (1891).
191) E. Duter, C. r. **106**, 836; 1888.
192) B. Adam, Leitfähigkeit von Schwefel. Diss. Heidelberg, 1908, zitiert nach Wigand.
193) A. Wigand, Ber. Dt. Phys.. Ges. **10**, 495; 1908.
194) B. Rathke, J. pr. Chem. **108**, 235; 1869.
195) B. Rathke, Lieb. Ann. **152**, 187; 1869.
196) F. Selmi, J. pr. Ch. **58**, 49; 1852.
197) K. Weber, Pogg. Ann. **100**, 127; 1857; Ann. Chim. Phys. [3], **55**, 123; 1859.
198) J. Fordos u. A. Gélis, Ann. Chim. Phys. [3] **32**, 385; 1851.
199) S. Clocz, C. r. **46**, 485 (1858); **47**, 819 u. 910; 1858.
200) F. Selmi u. Missaggi, N. Cim. **2**, 381; 1855: J. B. **1855**, 302.
201) A. Sobrero u. F. Selmi, Ann. Chim. Phys. [3] **28**, 210; 1850.
201a) E. B. Münster, Nyt Mag. Naturw. **6**, 120; 1851.
202) Ch. Leconte, Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 180; 1847.
203) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [3] **50**, 376; 1857.
204) J. Clocz, C. r. **46**, 485, (1858) u. **47**, 819 u. 910; 1858.
205) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [4] **26**, 462; 1872.
206) Lallemand, C. r. **70**, 182; 1870.
207) G. M. Rankine, J. phys. chem. **11**, 1; 1907.
207a) L. Troost u. P. Hautefeuille, C. r. **69**, 48; 1869.
208) S. Schichilone, Gazz. Chim. **7**, 501; 1877.
209) E. Petersen, Z. phys. Chem. **8**, 601; 1891.
210) A. Wigand, Ann. Phys. [4] **22**, 93; 1907.
211) Ch. Brame, Ann. Chim. Phys. [3] **37**, 217; 1853.
212) J. Pougnet, J. de Pharm. Chim. [7] **2**, 540; (1910); nach Chem. Zentr. 1911, I, 458.
212a) Daguin, C. r. **20**, 1667; 1845.
213) J. H. Kastle u. W. P. Kelley, Amer. chem. J. **32**, 483; 1904; Chem Zentr. 1905, I, 5.
214) R. E. Marchand, J. pr. Chem. **25**, 395; 1842.
215) V. Regnault, Ann. chim. phys. [3]. 205; 1841.
216) K. Weber, Pogg. Ann. **100**, 127; 1857; Ann. Chim. Phys. [3], **55**, 123; 1859.
217) H. v. Wartenberg, Z. phys. Chem. **67**, 446; 1909.
218) E. Petersen, Z. phys. Chem. **8**, 601; 1891.
218a) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **81**, 257 (1912).
218b) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **83**, 442 (1913).
218c) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **86**, 1 (1914); Proc. Amst. **20**, 824 (1918).
218d) L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, Verh. Ak. Wetensch. Amst. (1898) 1.
218e) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **65**, 330 (1909).
218f) G. Magnus, Pogg. Ann. **99**, 145 (1856).
218g) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **88**, 321 (1914).
218h) R. Engel, C. r. **112**, 866 (1891); Bull. soc. chim. [3] **6**, 12 (1891).
219) M. P. E. Berthelot, C. r. **100**, 1326; 1885.
220) Th. W. Richards, W. N. Stull u. F. N. Brink, Z. phys. Chem. **61**, 100; 1908.
221) C. H. Lees, Phil. Trans. A **191**, 399; 1898.
222) H. Hecht, Diss. Königsberg, 1903; Ann. Phys. [4], **14**, 1008; 1904.
223) A. Eucken, Ann. Phys. [4] **34**, 185; 1911.
224) F. E. Neumann, Phil. Mag. [4] **25**, 63; 1862.
225) J. D. Forbes, Ann. Phys. **51**, 387, 1840.
226) J. Monckman, Proc. Roy. Soc, **46**, 136; 1880.
227) O. Fousserau, C. r. **97**, 996; 1883.
227a) Sh. Bidwell, Phil. Mag. [5] **20**, 178; 1885.
228) A. Cornu, Ann. Chim. Phys. [4] **11**, 385; 1867.
229) A. Schrauf, Z. Kryst. **18**, 113; 1890.

229a) E. Schmidt, Diss. Rostock (1911/12).
230) H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. [5], **12**, 1; 1877.
231) Le Roux, C. r. **51**, 800; 1860.
232) C. Cuthbertson u. E. P. Metcalf, Proc. Roy. Soc. (A) **80**, 406 u. 411; 1908.
233) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. **83**, 151 u. 171; 1909.
233a) Curtis, Bull. B. Stand. **11**, 361 (1914).
234) W. Rubens u. E. P. Nichols, Wied. Ann. **60**, 445; 1897.
235) W. Rubens u. Aschkinass, Wied. Ann. **65**, 252; 1898.
236) L. Boltzmann, Pogg. Ann. **153**, 525; 1874.
237) Ch. Borel, C. r. **116**, 1509; 1893.
238) W. Schmidt, Ann. Phys. [4] **9**, 919, 1902; **11**, 120, 1903.
239) P. Lebedejew, Wied. Ann. **56**, 6; 1896.
239a) M. Faraday, Exp. Res. 11. R. (1838); Pogg. Ann. **46**, 1, 537 (1838).
240) L. Boltzmann, Wien. Ac. Ber. [2] **70**, 342; 1874; Pogg. Ann. **151**, 482; 1874.
241) E. Gordon, Proc. Roy. Soc. **28**, 155; 1879.
242) A. Wüllner, Wied. Ann. [2] **1**, 247 u. 361; 1877.
243) J. J. Thomson, Proc. Roy. Soc. **46**, 292; 1869.
244) P. Cardani, Acc. Linc. [5] **1**, 48; 1891; J. B. **1892**, 437.
245) J. Lefèvre, C. r. **113**, 689; 1891; **114**, 835; 1892.
246) E. Ficker, Ann. Phys. [4], **31**, 365; 1910.
246a) C. W. Waidner u. C. K. Burgess, Bull. B. Stand. **7** Nr. 1; Chem. N. **103**, 25 (1911); **104**, 274 (1911).
247) W. M. Thornton, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 422; 1909.
248) W. M. Thornton, Phil. Mag. [6] **19**, 390; (1910).
249) L. Graetz u. P. Frommer, Wied. Ann. **54**, 626; 1895.
250) A. Lampa, Wied. Ann. **61**, 79; 1897.
251) J. Curie, Ann. Chim. Phys. [4] **17**, 385; 1889.
251a) M. v. Pirani, Diss. Berlin 1903.
251b) F. Schmidt, Ann. Phys. (4) **44**, 329 (1914).
252) H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. [5] **12**, 5; 1877.
252a) M. Faraday, Pogg. Ann. **88**, 557; 1853.
253) J. Königsberger, Wied. Ann. **66**, 698; 1898.
254) J. Curie, C. r. **116**, 136; 1893.
255) A. P. Wills. Phil. Mag. [5] **45**, 432; 1898: Phys. Rev. **20**, 188; 1905.
256) St. Meyer, Wied. Ann. **69**, 236; 1899.
256a) K. Honda u. T. Soné, Sc. Rep. Tohoku Un. (1) **2**, 25 (1913).
256b) O. E. Frivold, Ann. Phys. (4) **57**, 471 (1918).
256c) M. Owen, Ann. Phys. (4) **37**, 657 (1912).
256d) K. Honda, Ann. Phys. (4) **32**, 1027 (1910).
256e) P. Pascal, C. r. **148**, 413 (1909); Ann. chim. phys. [8] **19**, 1 (1910); Bull. Soc. chim. Fr. (4) **11**, 201 (1912); C. r. **156**, 1904 (1913); **158**, 1895 (1914).
257) V. Regnault, Mém. Acad. Sc. **26**, 1; 1862.
258) W. Ramsay u. S. Young, Phil. Mag. [5] **21**, 33; 1886.
259) J. M. Crafts, Nature **26**, 466; 1883.
260) H. L. Callendar u. E. H. Griffith, Proc. Roy. Soc. **49**, 56; 1891; Chem. News **63**, 1; 1891.
261) M. Bodenstein, Z. phys. Chem. **30**, 118; 1900.
262) P. Chappuis u. J. A. Harker, J. de Phys. Rad. [3] **10**, 20; 1901. Trav. et mém. du bur. int. **12**, 1—98; 1902.
262a) A. Day u. R. B. Sosman, Ann. Phys. [4] **38**, 849; 1912; Sill. J. (4) **33**, 517 (1912).
263) P. Chappuis, Phil. Mag. [6] **3**, 243; 1902.
263a) P. Chappuis, Trav. et Mém. du bur. int. **16**, 44 S.; 1914.
264) R. Rothe, Z. Instrum. **23**, 364; 1903.
264a) E. F. Mueller u. K. A. Burgess, Bull. Bur. Stand. No. 339; J. Frankl Inst. **188**, 264 (1913).
264b) Wright, Gazz. chim. ital. **45** II, 424 (1916).
265) L. Holborn u. F. Henning, Ann. Phys. [4] **26**, 833; 1908; [4] **35**, 761; 1911.
265a) L. Holborn, K. Scheel u. F. Henning, Wärmetabellen der Phys.-techn. Reichsanstalt, Braunschweig (1919).

265b) Keyes, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 54 (1920).
266) N. Eumorfopulos, Proc. Roy. Soc. A, **81**, 339; 1908; **90**, 189 (1914).
267) H. L. Callendar, Proc. Roy. Soc. **81**, 363; 1908.
267a) H. L. Callendar, Phil. Mag. [6] **5**, 48; 1903.
268) H. L. Callendar u. H. Moss, Proc. Roy. Soc. A, **83**, 106; 1909.
269) F. Henning. Temperaturmessungen, Braunschweig, Vieweg, S. 253; 1915.
270) G. K. Burgess-H. Le Chatelier, Mess. hoher Temperaturen, S. 415; 1913. Springer, Berlin.
271) C. Zenghelis, Z. phys. Chem. **57**, 92, (1907).
272) Rich. J. Moss, Sc. P. R. Dubl. Soc. II 105; 1906; nach J. Amer. chem. Soc. **29**, II, 20, (1907).
273) T. C. Porter, Proc. chem. soc. **1897/98**, 65.
274) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **14**, 7 (1865).
275) W. Matthies, Phys. Z. **7**. 395; 1906.
276) C. Barus, Phil. Mag. [5] **29**, 141; 1890.
277) H. Grüner, J. Amer. chem. Soc. **29**, 1396, (1907); Z. anorg. Chem. **56**, 145; 1907.
278) O. Ruff u. H. Graf, Ber. D. Chem. Ges. **40**, 4199, (1907); Z. anorg. Chem. **58**, 209, (1908).
279) Ch. Chree, Proc. Roy. Soc. **67**, 3; 1901.
280) G. Preuner u. W. Schupp, Z. phys. Chem. **68**, 129; 1909.
280a) W. Nernst, Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 795ff., 1921.
280b) W. Nernst, Theor. Chemie, 8.—10. Aufl., S. 313; 1921.
280c) C. C. Person, Pogg. Ann. **70**, 310, 386 (1847).
280d) E. Beckmann u. O. Liesche, Z. anorg. Chem. **85**, 31 (1914) u. **89**, 171 (1914).
280e) Henglein, Z. Elektroch. **20**, 431 (1920).
281) F. Koref, Z. anorg. Chem. **66**, 73; 1910.
282) G. Preuner, Z. anorg. Chem. **55**, 274; 1907.
283) F. Pollitzer, Z. anorg. Chem. **64**, 121; 1909.
283a) M. Wassjuchnowa, Diss. Berlin (1909).
283b) Budde, Z. phys. Chem. **81**, 281 (1913).
284) A. Bineau, Ann. Chim. Phys. [3] **59**, 456; 1860; C. r. **49**, 799; 1859, auch Mém. Ac. de Lyon, X, 69.
285) Ch. St. Claire Deville u. L. Troost, Ann. Chim. Phys. [3] **58**, 257; 1860.
286) V. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 2259; 1878.
287) A. Krause u. V. Meyer, Z. phys. Chem. **6**, 5; 1890.
288) H. Biltz, Z. phys. Chem. **2**, 920; 1888.
289) C. Schall, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 484; 1900.
290) C. Schall, Ber. Dt. Chem. Ges. **23**, 1701; 1890.
291) V. u. C. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **12**, 1115; 1879.
292) V. Meyer u. H. Biltz, Z. phys. Chem. **4**, 266; 1889; Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 727, (1889).
293) A. Scott, Proc. Edinb. Soc. **14**, 410, (1888), nach Wied. Ann. Beibl. **12**, 441; 1888.
294) W. Nernst, Z. Elektroch. **9**, 626; 1903.
295) H. v. Wartenberg, Z. anorg. Chem. **56**, 320; 1908.
296) W. Biltz, Z. phys. Chem. **2**, 920; 1888.
297) W. Ramsay, Z. phys. Chem. **3**, 67; 1889.
298) E. Riecke, Z. phys. Chem. **6**, 268, 430; 1890.
299) L. Troost, C. r. **68**, 1396; 1878.
300) H. Biltz, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 2490; 1901; H. Biltz u. G. Preuner, Z. anorg. Chem. **22**, 177 (1900); **39**, 323; 1901; Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 2490; 1901.
301) G. Preuner, Z. phys. Chem. **44**, 733; 1903.
302) W. Schupp, In.-Diss. Kiel, Bonn, 1909, u. Preuner u. Schupp, Z. phys. Chem. **68**, 129; 1909.
303) J. L. Howe u. S. G. Hammer, J. Amer. chem. Soc. **20**, 757; 1898.
304) G. Salet, C. r. **73**, 559; 1871; **74**, 865; 1872.
304a) D. Gernez, C. r. **74**, 804; 1872.
305) J. J. Graham, Proc. Roy. Soc. A. **84**, 311; 1910: nach Chem. Zentr. **1910**, II, 1860.

306) H. v. Wartenberg u. O. J. Stafford, Z. phys. Chem. **77**, 66; 1911.
307) M. Bodenstein, Z. phys. Chem. **29**, 315; 1899.
308) J. Milbauer, Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 125, (1907).
309) O. Brill, Z. phys. Chem. **57**, 721; 1907.
310) Paterno u. Nasini, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 2153; 1888; Gazz. chim. **18**, 179; 1888.
311) J. Hertz, Z. phys. Chem. **6**, 358; 1890.
312) W. R. Orndorf u. G. L. Terrasso, Amer. chem. J. **18**, 173; 1896.
313) S. D. Gloß, J. phys. chem. **2**, 421; 1898.
314) A. Helff, Z. phys. Chem. **12**, 196; 1894.
315) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **46**, 853; 1905.
316) F. Garelli u. V. Bassani, Gazz. chim. it. **31**, I. 407; II. 395; 1901.
317) J v. Ostromysslensky, Z. phys. Chem. **57**, 341; 1906.
318) St. v. Tolloczko, Bull. Acad. Crac. nach Ch. Zentr. **1901**, I, 989.
319) E. Beckmann, Z. anorg. Chem. **63**, 63; 1909.
320) F. Olivari, Atti Linc. [5] **17**, II, 512; 1909; Chem. Zentr. 1909, I, 340. Ebenda, **18**, II, 384; Chem. Zentr. 1910, I, 408.
321) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **65**, 289; 1909.
322) A. Borgo u. M. Amadori, Atti Linc. [5] **18**, I, 138, 1909; Chem. Zentr. 1909, I, 1142.
323) S. F. Popoff, J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 642; 1903; ib. **36**, 166, (1904), Chem. Zentr. 1903, II, 1265.
324) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **5**, 76; 1890.
325) J. Sakurai, J. Chem. Soc. **61**, 989; 1892.
326) G. Timofeeff, J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 644; 1903; nach Ch. Zentr. 1903, II, 1266.
327) L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, Versl. Kon. Ak. Wet. Amsterdam **6**, 3, 1898; nach Z. phys. Chem. **30**, 153, (1899).
328) L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, Arch. néerland. [2] **3**, 89, (1899); nach Ch. Zentr. (1899) I, 392.
329) E. Beckmann u. P. Geib, Z. anorg. Chem. **51**, 96; 1906.
330) W. Biltz, Z. phys. Chem. **19**, 425; 1896.
331) G. Oddo u. E. Serra, Gazz. Chim. **29**, II, 243; 1899; Chem. Zentr. 1899 II, 1092.
332) E. Rimini u. F. Olivari, Atti Linc. [5] **16**, I, 665; 1907; Chem. Zentr. 1907 II, 241.
332a) E. Beckmann u. R. Hanslian, Z. anorg. Chem. **80**, 221 (1913).
332b) E. Beckmann u. Platzmann, Z. anorg. Chem. **102**, 215 (1918).
332c) Wright, J. Chem. Soc. Lond. **109**, 1134 (1916).
333) G. Guglielmo, Atti Linc. [5] **1**, 210, (1892); Chem. Zentr. 1893 I, 6.
334) D. Pekar, Z. phys. Chem. **39**, 433; 1902.
335) H. T. Bames, J. phys. Chem. **3**, 156; 1899.
335a) H. Vernon, Chem. News, **64**, 54; 1891.
336) A. Cossa, Ber. Dt. Chem. Ges. **1**, 117, 138; 1868.
337) A. Étard, Ann. Chim. Phys. [7] **2**, 503; 1894.
337a) Cavazzi, Gazz. chim. It. **44**, I, 448 (1914).
338) H. Arctowsky, C. r. **121**, 125; 1895.
339) S. U. Pickering, J. chem. Soc. **53**, 865; 1888.
340) H. Macagno, Chem. News **43**, 192; 1882.
341) G. J. Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **15**, 194; 1897.
342) V. Berghoff, Z. phys. Chem. **15**, 422; 1894.
343) C. Forch, Ann. Phys. [4] **8**, 675; 1902.
344) J. Dewar u. J. A. Fleming, Proc. Roy. Soc. **61**, 358; 1897.
345) W. Alexejeff, Wied. Ann. **28**, 305, 1886.
346) Haywood, J. phys. Chem. **1**, 232; 1897.
347) H. R. Kruyt, Z. phys. Chem. **67**, 321; 1909.
348) J. Boguski u. W. Jakubowski, J. russ. phys. chem. Ges. **37**, 92, 1905; nach Zentr. 1905 I, 1207.
349) J. W. Retgers, Z. anorg. Chem. **3**, 343; 1893.
350) H. G. Madan, Proc. chem. Soc. **1897/98**, 101; nach Ch. Zentr. (1898), I, 1291.
351) Kons. f. elektroch. Ind., Chem. Ztg. **31**, 1095; 1907.

351a) M. Bertrand, Bull. soc. min. **3**, 97 (1880), **6**, 250 (1883); Geol. Förh. Stockh. **9**, 131 (1887).
351b) W. Herz u. M. Knoch, Z. anorg. Chem. **46**, 193 (1905).
352) E. Pelouze, C. r. **59**, 56; 1864.
352a) Loewen, Gummi-Ztg. **27**, 1301 (1913).
352b) Spence, Gummi-Ztg. **27**, 1646 (1913).
353) J. Pohl, Arch. exp. Path. u. Pharm. **22**, 277; 1887.
353a) J. Pohl, Ber. Wien. Akad. **6**, 600, 1264, 1223; 1851.
353b) L. de Bruyn, Rec. Pays-Bas **11**, 156 (1892).
354) Th. Farley, Jb. **1879**, 496, nach Monit. scient. [3] **9**, 685, (1879).
355) Klever, Chem. Zentr. **1872**, 434.
355a) W. Herz u. M. Knoch, Z. anorg. Chem. **46**, 193 (1905).
355b) Wilkinson u. Nielson, J. Amer. Soc. **42**, 1377 (1920).
355c) Bruni u. Amadori, Gazz. chim. it. **50** I, 97 (1920).
355d) Gérardin, Ann. chim. phys. (4) **5**, 149 (1865).
356) L. Liebermann, Ber. Dt. chem. Ges. **10**, 866; 1877.
357) E. Beckmann, Z. anorg. Chem. **51**, 236; 1906.
358) H. Kopp, Lieb. Ann. **96**, 303; 1855.
359) Th. E. Thorpe, J. Chem. Soc. **37**, 327; 1880.
360) W. Ramsay, Ber. Dt. chem. Ges. **12**, 1024; 1879; **13**, 2147; 1880.
360a) Magri, Rend. Linc. (5) **16**, 1, 518 (1907).
360b) Andrejeff, Lieb. Ann. **110**, 1 (1859); vgl. auch Lange, Z. angew. Chem. (1899) 275, 300, 595.
361) H. L. Buff, Lieb. Ann. Suppl. **4**, 129; 1865.
361a) Prideaux, J. chem. Soc. **89**, 316 (1906).
362) J. Kannonikoff, J. russ. phys. chem. Ges. **34**, 575, 1902; nach Chem. Zentr. 1902, II, 1237.
363) J. H. Gladstone, Proc. Roy. Soc. **42**, 401, (1887); Chem. News **55**, 300; 1887.
364) R. Nasini u. T. Costa: „Sulle variazioni del potere rifrangontie dispersio dello zolfo". Roma, 1891; R. Nasini u. T. Costa Z. phys. Chem. **9**, 638; 1892; R. Nasini u. G. Carrara, Gazz. chim. **24**, I, 256, (1894); Z. phys. Chem. **17**, 539, (1895).
365) R. Nasini, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 2878; 1882; Gaz. chim. **13**, 296; 1883.
366) G. Wiedemann, Wied. Ann. **17**, 577; 1882; J. pr. Chem. [2], **6**, 453; 1873.
367) W. F. Edwards, Amer. Chem. J. **17**, 473; 1895.
368) H. Landolt, Pogg. Ann. **123**, 595; 1864; **117**, 353; 1864; **122**, 545; 1864.
369) C. Cuthbertson, Phil. Trans. [A] **204**, 323; 1904.
370) S. Smiles, „Relations between chemical constitution and some physical properties". London, 1910; Deutsch von R. O. Herzog, Dresden 1914 bei Steinkopff.
371) G. Rudorf, Jb. Rad. **7**, 38; 1910.
372) R. Nasini u. A. Scala, Rend. Linc. **2**, 623, 633; 1886.
373) S. Opolski, Ch. Zentr. 1905 II, 1796; aus: Anz. Krakau. Akad., **1905**, 548.
374) S. Smiles u. C. H. Clarke, Trans. Chem. Soc. **95**, 902 (1909).
375) E. Rimbach, in Graham-Ottos Lehrb. d. Chemie 3. Aufl. I/3. 567. Braunschweig 1898.
375a) J. Hofmann, Diss. Berlin (1923).
376) W. Nernst, Sitz.-Ber. Pr. Ak. Wiss. **1910**, 262.
377) W. Nernst u. F. A. Lindemann, Sitzber. Pr. Ak. Wiss. Berlin **1911**, 494.
378) F. A. Lindemann, Phys. Z. **11**, 609; 1910.
379) A. A. De la Rive u. F. Marcet, Bibl. univ. **28**, 36; 1841; nach Pogg. Ann. **52**, 143; 1841.
380) H. V. Regnault, Ann. Chim. Phys. [3] **1**, 129; 1841; Pogg. Ann. **53**, 60, 243; 1841.
381) J. Jöly, Proc. Roy. Soc. **41**, 248 (1886).
382) W. A. Tilden, Phil. Trans. [A] **210**, 37; 1902.
383) A. S. Russel, Phys. Z. **13**, 59; 1912.
384) K. Neumann, Ber. Dt. chem. Ges. **16**, 139; 1883; F. Neumann, Pogg. Ann. **126**, 123; 1865.
385) G. Lindner, Diss. Erlangen, 1903.
385a) K. Bornemann u. O. Hengstenberg, Met. u. Erz. **17**, 313 u. 339 (1920), ferner O. Hengstenberg, Diss. Breslau (1920).

386) M. Bellati u. D. Lussana, Atti Inst. Venez. [6] **1**, 1048; 1883, nach Landolt-Börnstein.
386a) R. Ewald, Ann. Phys. (4) **44**, 1213 (1914).
386b) A. Eucken u. F. Schwers, Verh. D. phys. Ges. **15**, 578 (1913).
386c) P. Günther, Ann. Phys. (4) **51**, 828 (1916).
386d) E. D. Eastmann u. W. H. Rodebusch, J. Amer. chem. Soc. **40**, 496 (1918).
386e) Debye, Ann. Phys. (4) **39**, 739 (1912).
387) R. Leiser, Abh. d. Dt. Bunsenges. Nr. 4, Halle 1910.
388) P. Pascal, Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 1; 1910.
388a) R. D. Kleemann, Proc. Roy. Soc. **82**, A 358; 1909.
389) Ch. F. Buchholz, Gehlens N. J. d. Chem. **3**, 7, (1804).
390) R. Weber, Pogg. Ann. **156**, 531; 1875.
391) J. J. Berzelius, Lehrb. I, 485, (1843), 5. Aufl.
391a) F. M. Jaeger, Kon. Ak. Wet. Amst. **18**, 606 (1910). Ch. Zbl. 1910, I, 1679.
391b) Pellini, Gazz. chim. it. **40**, I 380 (1909).
391c) Chikachigé, Z. anorg. Chem. **72**, 109 (1911).
391d) R. Wright, J. chem. Soc. Lond. **107**, 1527 (1915).
391e) L. Losana, Gazz. chim it. **53**, 396 (1923).
392) A. Helft, Z. phys. Chem. **12**, 196; 1896.
393) R. Boulough, C. r. **142**, 1045 (1906); u. **143**, 37; 1906.
393a) A. Stock, Ber. D. Chem. Ges. **43**, 1223 (1910).
394) A. Gélis, C. r. **76**, 1205; 1873.
395) W. P. A. Jonker, Z. anorg. Chem. **62**, 89; 1909.
396) W. Borodowsky, Chem Zentr. **1906**, II, 297.
397) J. Guinchant u. Chrétien, C. r. **142**, 709; 1906.
398) H. Pélabon, C. r. **138**, 277; 1904.
399) F. M. Jaeger u. H. S. van Klooster, Kon. Ak. Wet. Amsterdam, **20**, 497, 510, 1911; Chem. Zentr. 1912, I, 1007.
399a) F. M. Jaeger, Kon. Ak. Wet. Amst. **20**, 497 (1911).
400) H. Pélabon, C. r. **137**, 648; 1903.
401) A. H. W. Aten, Z. anorg. Chem. **47**, 386; 1905.
402) E. Heyn u. O. Bauer, Metallurgie **3**, 73; 1906.
403) H. Pélabon, C. r. **143**, 294; 1906.
404) K. Friedrich u. A. Leroux, Metallurgie **3**, 361; 1906.
405) H. Pélabon, C. r. **142**, 1147; 1906.
406) W. Biltz u. W. Mecklenburg, Z. anorg. Chem. **64**, 226; 1909.
407) K. Friedrich u. A. Leroux, Metallurgie **2**, 536; 1906.
408) H. Pélabon, C. r. **145**, 118; 1907.
409) W. Treitschke u. G, Tammann, Z. anorg. Chem. **49**, 320; 1906.
410) K. Friedrich, Metallurgie **5**, 114, 212; 1908.
411) W. Bornemann, Metallurgie **5**, 13 u. 61; 1908.
412) E. Schnürmann, Lieb. Ann. **249**, 326; 1888.
413) A. Orlowsky, J. russ. phys. chem. Ges. **13**, 547; 1881; nach Ber. Dt. chem. Ges. **14**, 2823; 1881.
414) J. Dewar, Chem. News **47**, 16; 1908.
415) L. Frank, Bull. Soc. chim. [3] **17**, 504; 1897.
416) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A, **85**, 219; 1911.
417) L. A. Planche, J. de Pharm. **8**, 371; 1822.
418) J. de Girard, C. r. **56**, 797; 1863.
419) C. F. Croß u. A. Higgins, J. chem. Soc. **35**, 249; 1879.
420) J. Böhm, Sitzber. Wien. Ak. **85**, II, 554; 1885.
421) A. Gélis, C. r. **56**, 1014; 1863.
422) J. Myers, Lieb. Ann. **159**, 124, 127; 1871.
423) J. Myers, C. r. **74**, 195; 1872.
424) J. Myers, J. pr. Chem. **108**, 23; 1869.
425) B. Corenwinder, C. r. **53**, 140; 1861.
426) E. Gripon, C. r. **56**, 1137; 1863.
427) C. Geitner, Ann. Chem. **129**, 350; 1864.
428) J. B. Senderens, Bull. Soc. chim. [3] **6**, 800; 1892.

429) K. Padlerny, „Über d. Einwirkung d. Schwefels auf Wasser". Diss. Leipzig, 1890.
430) A. Gautier, Bull. Soc. chim. [3] **35**, 934; 1906; C. r. **142**, 1465 (1906); **143**, 7 (1906).
431) P. Hautefeuille, Bull. Soc. chim. [2] **7**, 198; 1867.
432) A. Cossa, Ber. Dt. chem. Ges. **1**, 117; 1868.
433) R. Meyer u. S. Schuster, Ber. Dt. chem. Ges. **44**, 1931; 1911.
433a) A. Stock u. P. Seelig, Ber. D. Chem. Ges. **52**, 681 (1919).
434) W. Seleznew, Ber. Dt. chem. Ges. **15**, 1191; 1882.
435) Ch. L. Berthollet u. J. J. Welter, Ann. chim. phys. [1] **25**, 233; 1798.
436) M. Melloni u. Piria, Ann. chim. phys. [2], **74**, 331; 1840.
437) A. Philipps, J. Amer. chem. Soc. **20**, 696; 1898.
437a) O. Lüning, Z. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **41**, 29 (1921).
438) S. Arrhenius, „Kosmische Physik" Leipzig, 1903, S. 362 u. 373.
439) W. Zelinsky, J. russ. phys. chem. Ges. **23**, 298; 1894.
440) A. u. H. Strecker, Lieb. Ann. **95**, 177; 1855.
441) Petri u. Massen, Veröff. d. Kais. Ges.-Amts **8**, 318; 1892 u. **9**, 490; 1893.
442) Cohn, Beitr. z. Biologie, Bd. **I**, 159; 1875.
443) Wienogradsky, Bot. Ztg. 37, 1887, u. 1034, 1888; vergl. auch d. Polemik von Olivier, C. r. **106**, 1744, 1806; 1888.
444) H. von Delden, Zentr. f. Bakt u. Pharm. **11**, 113; 1903.
445) N. Goslings, Chem. Zentr. 1905, I, 400; nach Zbl. f. Bakt. II, **13**, 385 (1904).
446) M. W. Beyerinck, Arch. nérland. (2) **4**, 1; 1900; nach Chem. Zentr. 1901, I, 791.
447) M. E. Pozzi-Escot, Bull. Soc. chim. [3], **27**, 692; 1902.
448) M. E. Pozzi-Escot, Bull. Ass. Ch. Sucr. **21**, 1071, (1904); nach Chem. Zentr. 1904, I, 1661.
449) Cluzel, Ann. Chim. Phys. **84**, 116; 1812.
450) B. Corenwinder, Ann. Chim. phys. [3], **34**, 77; 1852.
451) Ch. Leconte, Ann. chim. phys. [3], **21**, 180; 1847.
452) R. Januario, Gazz. chim. **10**, 46; 1880.
453) F. Pollitzer, Z. anorg. Chem. **64**, 121; 1909.
453a) E. Tiede u. A. Schleede, Ber. D. Chem. Ges. **53**, 1723 (1920).
454) A. C. Vournasos, C. r. **150**, 464; 1910.
455) A. C. Vournasos, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 2264, 2272; 1910.
456) Clocz, C. r. **47**, 819; 1858.
457) E. Trautmann, Bull. Soc. Mühlh. 1891, 87; nach Chem. Zentr. 1891, I, 958.
458) A. Boillot, C. r. **70**, 97; 1870.
458a) R. S. W. Norrish u. E. K. Rideal, J. chem. Soc. **123**, 696, 1689, 3202 (1923).
459) Chevrier, C. r. **69**, 136; 1869.
460) A. Boillot, C. r. **76**, 628; 1873.
461) M. Berthelot, C. r. **87**, 667; 1878.
462) J. Habermann, Z. anorg. Chem. **38**, 101; 1904.
463) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] **14**, 167; 1898.
464) H. Kreusler, Ber. Dt. phys. Ges. **6**, 344; 1908.
465) M. Berthelot, Bull. Soc. chim. [2], **26**, 101; 1876.
466) M. Berthelot, Ann. Chim. phys. [5], **4**, 186, 464; 1874.
467) M. Berthelot, C. r. **78**, 1175; 1874.
468) J. Galletly, Chem. News **24**, 162; 1871.
469) J. Fletcher, Chem. News **40**, 154; 1879.
470) A. Lidow, Ber. Dt. Chem. Ges. **14**, 2712; 1881; nach J. russ. chem. Ges. **1**, 514; 1881.
471) H. Reinisch, J. pr. Chem. **13**, 136; 1838.
472) J. Taylor, Chem. News **47**, 145; 1883.
472a) W. E. A. Hartmann, Dingl. Pol. J. **237**, 143 (1880).
473) F. Schlagdenhauffen, J. de Pharm. [3], **29**, 40; 1856.
474) F. Schlagdenhauffen, J. de Pharm. [3], **34**, 157; 1858.
475) R. Witzek, J. Gasbel. **46**, 21, 41, 67, 84, 144, 164, 185 (1903); nach Chem. Zentr. **1903** I, 1054.
475a) A. Stock u. E. Kuss, Ber. D. Chem. Ges. **50**, 159 (1917).
476) G. Baume u. F. L. Perrot, J. chim. phys. **6**, 611; 1908.

477) W. Skey, Chem. News **27**, 161; 1878.
478) W. Skey, Chem. News **23**, 181; 1871.
479) P. Casamajor, Chem. News **44**, 44; 1881.
480) H. Fonzes-Diacon, Bull. Soc. chim. [4], **1**, 36; 1907.
481) R. de Forcrand u. H. Fonzes-Diacon, Ann. Chim. Phys. [7], **26**, 247; 1902.
482) W. Ostwald, Z. anal. Chem. **31**, 183; 1892.
483) A. W. Brown u. F. Mühling, J. Am. Chem. Soc. **28**, 838; 1906; nach Chem. Zentr. 1906 II, 737.
484) F. W. Küster, Chem. Ztg. **29**, 158; 1905.
485) M. C. Schuyten, Z. chem. Appkde. **3**, 233, 257 u. 281; 1908.
486) R. Finkener, Ber. Dt. chem. Ges. **11**, 1641; 1878.
487) R. Otto, Ber. Dt. Chem. Ges. **12**, 215; 1879.
488) H. Rebs, Lieb. Ann. **246**, 356; 1888.
489) A. Gautier, Bull. Soc. chim. [3], **29**, 867; 1903.
490) W. Lenz, Z. anal. Chem. **22**, 339; 1883.
491) R. Otto, Ber. Dt. chem. Ges. **12**, 215; 1879 u. **16**, 2947; 1883.
492) O. v. d. Pfordten, Ber. Dt. chem. Ges. **17**, 2897; 1884.
493) O. Jacobsen, Ber. Dt. chem. Ges. **20**, 1999; 1887.
494) Z. H. Skraup, Chem. Zentr. **1896** I, 469; nach Z. Östr. Apoth. Ver. **34**, 72, (1896).
495) A. Leduc u. P. Sacerdote, C. r. **125**, 397, u. 571; 1897; ausführlicher in: Ann. Chim. Phys. [7], **15**, 1; 1898.
496) Mohr, Chem. Toxikologie f. Gerichtsuntersuchungen, Braunschweig, 1874, S. 21.
497) R. Fresenius, Z. anal. Chem. **26**, 339; 1887.
498) Cl. Winkler, Z. anal. Chem. **27**, 26; 1888.
499) H. N. Draper, Chem. News **50**, 292; 1884.
500) B. Kosmann, Chem. Ztg., **8**, 138; 1884.
501) J. R. Michler, Chem. Ztg. **21**, 659; 1897.
502) E. Divers u. T. Shimidzu, J. Chem. Soc. **45**, 699; 1884 u. Chem. News **50**, 233; 1884.
503) P. Gerhard, Arch. Pharm. [3] **23**, 384; 1885; nach Ber. Dt. chem. Ges. **18**, Ref. Bd. 647 (1885).
504) J. Habermann, Z. angew. Chem. (1890) 116.
505) O. v. d. Pfordten, Lieb. Ann. **228**, 112; 1885.
506) O. v. d. Pfordten, Lieb. Ann. **234**, 257; 1886.
507) D. Konowaloff, C. r. **96**, 1059, 1146; 1883; J. russ. phys. chem. Ges. **15**, (1883); nach Bull. Soc. chim. **39**, 518; **40**, 282; 1883.
508) H. Moissan, C. r. 137, 363; 1903.
509) H. Moissan, Ann. Chim. Phys. [8], **8**, 82; 1906.
510) M. Berthelot, C. r. **125**, 746; 1897.
511) G. Baumé u. F. L. Perrot, J. de chim. phys. **6**, 611; 1908.
512) A. Leduc, Ann. Chim. Phys. [8], **19**, 469; 1910.
513) V. Regnault, Mém. Ac. sc. **26**, 1; 1862.
514) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **143**, 14; 1871.
515) O. E. Meyer u. Springmühl, Pogg. Ann. **148**, 326; 1873.
516) O. E. Meyer, Kinet. Gastheorie, 1899, S. 322.
517) J. J. Hood, Phil. Mag. [5], **17**, 352; 1884.
517a) A. O. Rankine u. C. J. Smith, Phil. Mag. (6) **42**, 601 u. 615 (1921).
518) A. Hagenbach, Wied. Ann. **65**, 673; 1898.
518a) A. Eucken, Phys. Z. **14**, 324 (1913).
518b) S. Valentiner, Landolt u. Börnstein Tab. V. Aufl. I. 121, (1923).
518c) R. W. Millar, J. Amer. chem. Soc. **43**, 874 (1923).
519) R. Thibaut, Ann. Phys. [4] **35**, 347; 1911.
520) A. Ph. Masson, Phil. Mag. [4] **13**, 533, (1857); C. r. **44**, 466; 1857.
521) P. A. Müller, Wied. Ann. **18**, 94; 1883; Ber. D. Chem. Ges. **16**, 214 (1883).
522) J. W. Capstick, Proc. Roy. Soc. **57**, 322; 1895; nach Beibl. d. Ann. d. Phys. **19**, 315; 1895.
523) H. v. Wartenberg, Verh. Dt. Phys. Ges. **8**, 97; 1906.
524) W. Nernst, Z. Elektroch. **17**, 272; 1911.
525) P. L. Dulong, Ann. Chim. Phys., **31**, 154; 1826.
526) E. Mascart, C. r. **86**, 321; 1878.

527) E. Mascart, Ann. l'école norm. [2] **6**, 1, 1871, zit. nach Brühl.
528) M. Croullebois, Ann. Chim. Phys. [4] **20**, 136; 1870.
529) L. Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 339; 1884.
530) C. Cuthbertson u. M. Cutbertson, Proc. Roy. Soc. [4], **83**, 171; 1909.
531) A. Kundt u. W. C. Röntgen, Wied. Ann. **6**, 332; 1879.
532) A. Toepler u. R. Henning, Wied. Ann. **34**, 790; 1888.
533) Varley, Proc. Cambridge Soc. **2**, 510; 1904.
534) G. Liveing u. J. Dewar, Chem. News **47**, 121; 1883.
535) H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Phys. Z. **12**, 1080; 1911.
536) A. S. Eve, Phil. Mag. [6], **8**, 610; 1904.
536a) C. A. Mackay, Phys. Rev. (2) **23**, 319 (1924).
537) E. H. Riesenfeld, Z. Elektroch. **17**, 725; 1911.
537a) W. R. Carr, Phil. Trans. (A) **201**, 403 (1903).
538) Th. de Saussure, Gilb. Ann. **47**, 113; 1814; Biblioth. Brit. **1812**, t 49 u. 50.
538a) Hempel u. Vater, Z. Elektroch. **18**, 724 (1912).
538b) Venable u. Fura, J. ind. engin. chem. **14**, 139 (1922).
538c) Friedel, Bull. Soc. Fr. Minér. **19**, 94 (1896).
538d) Graham, J. Chem. Soc. **20**, 235 (1867).
538e) Maxted, J. Chem. Soc. **115**, 1050 (1919).
539) P. Magnusson, J. phys. Chem. **11**, 21, (1907).
540) H. Davy u. M. Faraday, Phil. Trans., **160**, 189; 1823.
541) M. Kamp, Lieb. Ann. **18**, 170; 1836; nach Bibl. univ. de Genève.
542) R. Bunsen, Pogg. Ann. **46**, 103; 1839.
543) L. Melsens, C. r. **77**, 781; 1873.
544) M. Faraday, Ann. Chim. Phys. [3], **15**, 257; 1845; umger. in Lieb. Ann. **55**, 156; 1845; nach Phil. Trans. **135**, 155; 1845.
545) J. Dewar, Phil. Mag. [5], **18**, 210; 1884.
546) K. Olszewski, Bull. Ak. Wiss. Krakau, 1890; 60.
547) K. Olszewski, Anz. Krakau. Akad. **1908**, 375.
548) A. Ladenburg u. C. Krügel, Ber. Dt. chem. Ges. **33**, 637; 1900.
549) B. D. Steele, D. Mc. Intosh u. E. H. Archibald, Z. phys. Chem. **55**, 129; 1906; übersetzt aus Phil. Trans. **205**, A, 99; 1905.
550) G. Magri, Atti Linc. [5], **16**, I, 171 u. 518; 1907.
551) F. E. C. Scheffer, Z. phys. Chem. **71**, 214 u. 671; 1910.
552) A. A. Schnerr, Diss. Freiburg (Schweiz), 1910.
553) E. Beckmann, P. Waentig u. M. Niescher, Z. anorg. Chem. **67**, 17; 1910.
554) E. Cardoso, C. r. **153**, 257; 1911.
554a) B. D. Steele u. L. S. Bagster, J. chem. Soc. **97**, 2607 (1910).
554b) L. S. Bagster, J. chem. Soc. **99**, 1222 (1911).
554c) E. Cardoso u. E. Arni, J. chim. phys. **10**, 504 (1912).
554d) F. Estreicher u. A. Schnerr, Z. f. kompr. u. fl. Gase **15**, 161 (1913).
554e) G. Baume, J. chim. phys. **12**, 206 (1914).
554f) E. Cardoso, Gazz. chim. it. **51**, I, 153 (1921).
555) R. de Forcrand u. H. Fonzes-Diacon, C. r. **134**, 281; 1902.
556) D. A. Goldhammer, Z. phys. Chem. **71**, 577; 1909.
557) D. Macintosh u. B. D. Steele, Proc. Roy. Soc. **73**, 459; 1904.
558) B. D. Steele u. L. J. Bagster, J. chem. Soc. **97**, 2607; 1910.
559) F. E. C. Scheffer, Konink. Ak. van Wetensch. **19**, 1057; **20**, 104; 1911.
560) W. Nernst, Nachr. Gött. Ak. **1906**, 1.
561) P. H. Elliot u. D. Mc Intosh, J. phys. Chem. **12**, 163; 1908.
562) T. Estreicher u. Al. Schnerr, Anz. Krakau. Akad., **1910**, 345.
562a) E. Beckmann, Z. anorg. Chem. **74**, 300 (1912).
563) W. Nernst, „Application of thermodynamics to chemistry" London 1907, S. 104.
563a) E. H. Riesenfeld u. G. M. Schwab, Z. f. Phys. **11**, 12 (1922).
564) P. Walden, Z. phys. Chem. **65**, 129; 1909.
565) J. Dechant, Ber. Wien. Akad. II. Abt. **90**, 539; 1884; Monatsh. Chem. **5**, 615 (1884).
566) P. Eversheim, Ann. Phys. [4], **13**, 492; 1904.
567) L. Bleekrode, Phil. Mag. [5] **5**, 375 u. 439; 1878.
568) L. Bleekrode, Ann. Phys. [2], **3** 163; 1878.

569) U. Antony u. G. Magri, Gazz. chim. **35**, I, 206; 1905; nach Chem. Zentr. 1905, I, 1691.
570) J. W. Walker, D. Mc Intosh u. E. Archibald, J. chem. Soc. **85**, 1098; 1904.
571) E. Beckmann u. W. Weber, Z. anorg. Chem. **74**, 297; 1912.
572) N. Beketoff u. Czerny, Ber. Dt. chem. Ges. **4**, 933; 1871. Ref.
573) M. Berthelot, C. r. **140**, 1152; 1905.
574) H. Buff u. A. W. Hofmann, Lieb. Ann. **113**, 129; 1860.
574a) K. W. Scheele, Opuscula **1**, 132.
575) V. Merz u. W. Weith, Z. Chem. **12**, 241 u. 586; 1869; nach Ber. Dt. chem. Ges. **2**, 341; 1869.
576) G. Preuner, Z. anorg. Chem. **55**, 279 (1907).
577) G. Preuner u. W. Schupp, Z. phys. Chem. **68**, 157; 1909.
577a) M. Randall u. v. Bichowsky, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 368 (1918).
578) G. Langer u. V. Meyer, „Pyrochem. Untersuchungen", Braunschweig 1884.
579) H. Pélabon, C. r. **124**, 35 u. 686; 1897.
580) D. Konowaloff, Chem. Zentr. 1898, II, 657; nach J. Russ. phys.-chem. Ges. **30**, 371, 1898.
581) P. Duhem, Z. phys. Chem. **29**, 711; 1899.
582) J. Milbauer, Ann. Chim. Phys. [8] **10**, 125; 1907.
583) A. Haagen, Pogg. Ann. **131**, 121; 1868.
584) M. Berthelot, C. r. **82**, 1361; 1876.
585) P. A. Favre u. J. T. Silbermann, Ann. Chim. Phys. [3], **37**, 406; 1853.
586) J. Thomsen, Pogg. Ann. **148**, 368; 1873.
587) P. Hautefeuille, C. r. **68**, 1554; 1869.
587a) N. Bjerrum, Z. phys. Chem. **81**, 295 (1913).
588) Salazar u. Neumann, Bull. Soc. chim. [3] **7**, 334; 1892.
589) Lepage, J. de Pharm. [4] **5**, 256; 1867.
590) Mohr, Z. Chem. **8**, 113; 1862.
591) A. J. Shilton, Chem. News, **60**, 235; 1889.
592) D. Linds, Chem. News **57**, 173; 1888.
593) A. Classen u. Bauer, Ber. Dt. chem. Ges. **16**, 1062; 1883.
594) H. Rose, Pogg. Ann. **47**, 161; 1839.
595) A. Naumann, Ber. Dt. chem. Ges. **32**, 999; 1899.
596) W. Ostwald, J. pr. Chem. [2] **32**, 307; 1885.
597) O. Weigel, Z. phys. Chem. **58**, 293; 1907.
598) E. Bouty, C. r. **99**, 30; 1884.
599) Th. Paul, Chem. Ztg. **1899**, 535.
599a) J. Thomsen, Termok. Res. (1905) S. 70 u. 78.
600) J. Walker u. W. Cormack, J. chem. Soc. **77**, 5; 1900.
601) Fr. Auerbach, Z. phys. Chem. **49**, 217; 1904.
602) F. W. Küster u. E. Heberlein, Z. anorg. Chem. **43**, 53; 1905.
603) J. Knox, Z. Elektroch. **12**, 479; 1906.
604) L. Loitmaranta, Z. Elektroch. **13**, 33; 1907.
605) F. W. Küster u. W. Hommel, Z. Elektroch. **8**, 496; 1902.
606) F. W. Küster, Z. anorg. Chem. **44**, 431; 1905.
607) J. Knox, Trans. Far. Soc. **4**, 251; 1908.
608) J. Thomsen, Termokemiske Resultater. Kjöbenhavn 1905, S. 312.
609) G. Bodländer, Z. phys. Chem. **27**, 55; 1898.
610) L. Bruner u. J. Zawidzki, Z. anorg. Chem. **67**, 454; 1910.
611) L. Bruner u. J. Zawidzki, Anz. Krakau. Akad. **1909**, 267; Z. anorg. Chem. **65**, 136; 1909.
612) R. Abegg, F. Auerbach, R. Luther, „Messungen elektromotorischer Kräfte". Halle a. S., 1911; 1. Ergänzungsheft, Fr. Auerbach, Halle a. S., 1915.
612a) E. Müller u. R. Nowakowski, Z. Elektroch. **11**, 931 (1905).
613) A. Rule, J. chem. Soc. **99**, 558; 1911.
614) W. Spring, Ber. Dt. chem. Ges. **16**, 999; 1883; **17**, 1218; 1884.
615) J. A. Arfvedson, Pogg. Ann. **1**, 49; 1824.
616) Durocher, C. r. **32**, 823; 1851.
617) H. Moissan, C. r. **90**, 817; 1880.
618) R. Lorenz, Ber. Dt. chem. Ges. **24**, 1501; 1891.

618a) V. Merz u. W. Weith, Z. f. Chem. **12**, 241 (1869).
619) A. Carnot, Bull. Soc. chim. **32**, 161; 1879.
620) A. Gautier u. L. Hollopeau, C. r. **109**, 806, 1111; 1889.
621) A. Mourlot, Ann. Chim. Phys. [8], **17**, 510; 1899.
622) O. Schumann, Lieb. Ann. **187**, 286; 1877.
622a) Forster, Pogg. Ann. **133**, 94, 228 (1868).
623) R. Lorenz, Z. anorg. Chem. **12**, 442; 1896.
624) W. W. Coblentz, Jb. Rad. **7**, 123 (1910).
625) J. Königsberger, Phys. Z. **4**, 495; 1903.
626) J. Königsberger u. O. Reichenheim, Zentralbl. Min. **1905**, 454.
627) W. Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 1; 1854.
628) J. Bernfeld, Z. phys. Chem. **25**, 46; 1898.
629) F. Beijerinck, Diss. Freiberg (1897); N. Jb. Mineral. Beilage **11**, 403 (1898).
630) F. Streintz, Ann. Phys. [4] **9**, 854; 1902; auch Phys. Z. **4**, 106; 1903.
631) J. Guinchant, C. r. **134**, 1224; 1902.
632) W. Mönch, N. Jb. Mineral. Beilage-Bd. **20**, 365, 1903.
633) J. Königsberger, Jb. Rad. **4**, 158; 1907.
634) J. Königsberger, Z. Elektroch. **15**, 97; 1909.
635) G. Bodländer u. K. S. Idaszewski, Z. Elektroch. **11**, 161; 1905.
636) J. Weiß u. J. Königsberger, Phys. Z. **10**, 956; 1909.
637) P. Sabatier, C. r. **88**, 651; 1879; **89**, 43 u. 234; 1879.
638) M. Berthelot, Thermochimie **2**, 163.
639) H. Kolbe, J. pr. Chem. [2] **4**, 412, (1871).
639a) B. Pawlewski, Ber. Dt. chem. Ges. **30**, 765; 1897.
640) W. Biltz, Z. phys. Chem. **58**, 288; 1907.
641) Cl. Immerwahr, Z. anorg. Chem. **24**, 269; 1900.
641a) G. Trümpler, Z. phys. Ch. **99**, 49 (1921).
641b) Thiel u. Gessner, Z. anorg. Ch. **86**, 48 (1914).
641c) J. Knox, Z. f. Elektroch. **12**, 480 (1906).
641d) N. Parravano u. Fornaini, Rend. Linc. (5) **16** II, 464 (1907); Gazz. chim. It. **37**, II, 521 (1907).
641e) G. v. Hevesy u. F. Paneth, Z. anorg. Ch. **82**, 323 (1913).
641f) Böttger, Z. phys. Ch. **46**, 602 (1903).
641g) Rengade u. Costeanu, C. r. **158**, 946 (1914).
641h) Guinchant u. Chrétien, C. r. **139**, 51 (1904).
641i) Mixter, Sill. J. (4) **36**, 55 (1913); Z. anorg. Ch. **83**, 97 (1913).
641k) Wologdin u. Penkiewitsch, C. r. **158**, 498 (1914).
641l) H. v. Wartenberg, Z. phys. Ch. **67**, 446 (1909).
641m) Varet, Ann. chim. phys. (7) **8**, 104 (1896).
641n) Günther, Z. Elektrochem. **23**, 197 (1917).
642) R. Lucas, Z. anorg. Chem. **41**, 214; 1904.
643) A. Mourlot, C. r. **123**, 54; 1896.
644) C. Schubert, Beitr. u. Kenntnis d. Dissoziation einig. Oxyde u. Sulfide. Dresden 1910.
644a) H. Kamura, Chem. Met. Eng. **24**, 437 (1921).
644b) K. Jellinek u. J. Zakowski, Z. anorg. Ch. **142**, 1 (1925).
644c) Keyes u. Felsing, J. Amer. Chem. Soc. **42**, 246 (1920).
645) H. Pélabon, C. r. **126**, 1864; 1898; Bull. Soc. chim. [3] **21**, 402; 1899.
646) H. Pélabon, C. r. **130**, 911; 1900; **132**, 78; 1901.
647) H. Pélabon, Ann. Chim. Phys. [7] **25**, 365, 1902.
648) H. Pélabon, J. Chim. Phys. **2**, 231, 1904.
649) H. Pélabon, J. Chim. Phys. **7**, 447, 1909.
650) Ph. de Clermont u. Guiot, C. r. **85**, 73, 404, (1877); u. **84**, 714; 1877.
651) Mailfert, C. r. **94**, 1186; 1882.
652) V. Regnault, Ann. Chim. Phys. **62**, 374; 1836.
653) C. A. Burghardt, Chem. News **37**, 49; 1878.
654) A. Gautier, C. r. **142**, 1465; 1906.
655) K. Friedrich, Metallurgie **4**, 474, 672; 1907
656) P. Röntgen, Metallurgie **3**, 479; 1906.
657) H. Pélabon, C. r. **136**, 1450; 1903.

658) H. Pélabon, C. r. **140**, 1389; 1905.
659) H. Pélabon, C. r. **137**, 920; 1903.
660) P. Schoen, Metallurgie **8**, 737; 1911.
661) L. Cambi, Soc. chim. [4] **10**, 950 u. 1490; 1911, nach Chem. Ztg. **1912**, 299.
662) W. Ostwald, J. pr. Chem. [2] **19**, 475; 1879.
663) Loesekann, Ber. Dt. chem. Ges. **12**, 56; 1879.
664) W. Ostwald, „Wiss. Grundl. d. analyt. Chemie" Leipzig 1894.
665) W. Bruni u. M. Padoa, Atti Linc. [5] **14**, II, 525; 1905.
666) M. Padoa u. L. Cambi, Atti Linc. [5] **15**, II, 787; 1906.
667) Lottermoser, Z. Elektroch. **15**, 362; 1908.
668) U. Antony u. A. Lucchesi, Gazz. chim. **19**, 545; 1889.
669) L. Bruner, Anz. Krakau. Akad. **1906**, 603.
670) S. Glixelli, Z. anorg. Chem. **55**, 297; 1907.
671) A. Villiers, C. r. **119**, 1208 u. 1263; 1897.
672) H. Baubigny, C. r. **94**, 961, 1183, 1417, 1473, 1595, 1715; 1882.
673) G. Jörgensen, Z. anorg. Chem. **28**, 140; 1901.
674) W. Herz, Z. anorg. Chem. **27**, 390; 1901 u. **28**, 342; 1902.
675) S. E. Lindner u. H. Picton, J. Chem. Soc. **61**, 114; 1892.
676) Ph. de Clermont u. J. Frommel, Ann. Chim. Phys. [5], **18**, 189; 1879.
677) Ph. de Clermont u. J. Frommel, C. r. **87**, 330; 1878; **86**, 828; 1878.
678) J. Riban, C. r. **85**, 203; 1877.
679) A. Ditte, C. r. **85**, 402; 1877.
680) B. Brauner, Monatsh. Wr. Ak. **8**, 607; 1886.
681) F. L. Usher u. M. W. Travers, J. chem. Soc. **87**, 1370; 1905.
682) M. Berthelot, C. r. **78**, 1247; 1874.
683) J. Thomsen, J. pr. Chem. [2] **19**, 10; 1879.
684) H. Reinisch, J. pr. Chem. **13**, 129; 1838.
685) G. Chesneau, C. r. **111**, 269; 1891.
686) A. Pedler, J. chem. Soc. **57**, 625; 1890.
687) E. J. Russell, J. chem. Soc. **77**, 352; 1900.
688) E. Tiede u. F. Fischer, Ber. Dt. chem. Ges. **44**, 1711; 1911.
689) H. Caro u. E. Fischer, Ber. Dt. chem. Ges. **16**, 2234; 1883.
690) D. Ganassini, Boll. chim. Farm. **41**, 417 (1902); nach Chem. Zentr. **1902** II, 476.
691) C. Reichard, Z. anal. Chem. **43**, 222; 1904.
692) L. J. Winkler, Z. anal. Chem. **40**, 772 (1901).
693) H. W. Clarke u. G. O. Adams, J. Am. chem. Soc. **30**, 1037; 1908.
694) F. L. Crobaugh, J. anal. Chem. **7**, 280; 1893.
694a) Dupasquier, Ann. Chim. Phys. [2] **73**, 310 (1840).
695) O. Brunck, Z. anal. Chem. **45**, 541; 1906.
696) J. R. Wilson, Chem. News **69**, 159; 1894.
697) Lehmann, Sitzber. Ak. Wiss. München, **1887**, 179.
698) G. Smirnow, Zentr. med. Wiss. 1884, 641; nach Ber. Dt. chem. Ges. Ref. Bd. **17**, 505, 1884.
699) F. Brouardel u. P. Lorye, C. r. **101**, 404; 1885.
700) K. P. Lehmann, Arch. f. Hyg. **14**, 135, (1892); Zentr. 1892 II, 99.
701) A. Chauveau u. Tissot, C. r. **133**, 137; 1901.
702) E. Meyer, Arch. exp. Path. **41**, 324; 1898; nach Chem. Zentr. 1898, II, 1182.
703) Urschinsky, Z. physiol. Chem. **17**, 220, (1892); Chem. Zentr. 1892 II, 800.
704) J. Pohl, Chem. Zentr. 1887, 277; nach Arch. exp. Path u. Pharm. **22**, 1; 1887; Ber. Dt. chem. Ges. **20**, Ref. 595; 1887.
705) M. Fürst, „Über den Tod durch giftige Gase". Berlin, 1900.
706) J. Gadamer, „Chem. Toxikologie", Göttingen, 1909.
707) G. Bredig u. R. Müller von Berneck, Z. phys. Chem. **31**, 258; 1899.
708) R. Bunsen, Lieb. Ann. **93**, 1; 1855.
709) F. Schönfeld, Lieb. Ann. **95**, 1; 1855.
710) R. Weber, Pogg. Ann. **104**, 421; 1858.
711) F. Henrich, Z. phys. Chem. **9**, 435; 1892.
712) L. W. Winkler, Z. phys. Chem. **55**, 344; 1906.
713) G. Fauser, Math.-nat. Ber. aus Ungarn, **6**, 154; 1889.
714) L. W. Winkler, Math. Termés. Ertesitö **25**, 86; 1907.

715) M. Trautz u. H. Henning, Z. phys. Chem. **57**, 252; 1906.
716) K. Prytz u. H. Holst, Wied. Ann. **54**, 130; 1895.
717) R. Bunsen, Lieb. Ann. **93**, 1; 1853.
718) W. H. Mc Lauchlan, Z. phys. Chem. **44**, 600; 1903.
719) E. P. Perman, J. chem. Soc. **67**, 877; 1895.
720) V. Rothmund, „Löslichkeit". Leipzig 1907, S. 148ff.
720a) H. Goldschmidt u. H. Larsen, Z. phys. Ch. **71**, 437 (1910).
721) F. Wöhler, Lieb. Ann. **33**, 125; 1842.
722) F. Wöhler, Lieb. Ann. **85**, 376; 1853.
723) L. Cailletet u. Bordet, C. r. **95**, 60; 1882.
724) R. de Forcrand, C. r. **94**, 967; 1882; ausführl. in Ann. Chim. Phys. [5] **28**, 5; 1883.
725) R. de Forcrand u. P. Villard, C. r. **105**, 849, 939 u. 1402; 1888.
726) P. Villard, Ann. Chim. Phys. [7] **11**, 289; 1897.
726a) J. E. C. Scheffer u. G. Meyer, Kon. Ak. Wetensch. Amst. **27**, 1104, 1305 (1919); Ch. Z. (1919) IV, 1087.
727) L. Carius, Lieb. Ann. **94**, 129; 1855.
728) L. S. Bagster, J. chem. Soc. **99**, 1218; 1911.
729) L. Troost, C. r. **86**, 1396; 1878.
730) F. Isambert, C. r. **92**, 919; **93**, 731, 1881; **94**, 958; 1882.
731) J. Walker u. J. S. Lumsden, J. chem. Soc. **71**, 428; 1897.
732) L. Briner, J. Chim. phys. **4**, 267; 1905.
733) F. E. C. Scheffer, Z. phys. Chem. **76**, 161; 1911.
734) G. Baume u. F. L. Perrot, C. r. **152**, 1763; 1911.
735) F. Wöhler, Ann. Chim. Phys. [2] **37**, 69; 1828.
736) E. Baud, C. r. **134**, 429; 1902.
737) W. Peters, Ber. Dt. chem. Ges. **40**, 1478, (1907).
738) Loir, C. r. **34**, 547; 1857.
739) E. Pollacci, Mon. Scient. [4] **22**, I, 373, (1908); nach Chem. Zentr. 1908 II, 665.
740) H. Moissan, „Traité de chimie" I, 343. Paris 1904.
741) J. B. Dumas, Ann. Chim. Phys. [3] **18**, 502; 1846.
742) W. Feit u. V. Meyer, Z. phys. Chem. **11**, 31; 1893.
743) H. B. Dixon u. H. F. Coward, J. chem. Soc. **95**, 514; 1909.
744) A. Smithells u. H. Ingle, J. chem. Soc. **61**, 204; 1892.
745) H. Köhler, Ber. Dt. chem. Ges. **11**, 205; 1878.
746) A. Gautier, Bull. Soc. chim. [3] **35**, 939? 1906; C. r. **143**, 7; 1906.
747) St. Cooke, Chem. News **58**, 130; 1888.
748) S. M. Losanitsch, Ber. Dt. chem. Ges. **40**, 4656; 1908.
749) H. B. Baker, Chem. News **99**, 126; 1909.
750) H. B. Baker, Chem. News **103**, 173; 1911.
750a) E. Heinze, J. pr. Ch. [2] **99**, 100 (1919).
751) G. J. Mulder, Scheik. Verh. II./1. 79 (1858) nach Jahresber. **1858**, 84ff.
751a) D. Klein, Z. ph. Ch. **15**, 1 (1894).
752) A. Geuther, Lieb. Ann. **109**, 71; 1858.
753) R. Kemper, Lieb. Ann. **102**, 342; 1857.
754) P. T. Austen, Chem. News **59**, 208; 1889.
755) G. Lunge u. Billitz, Dingl. J. **225**, 38; 1885.
756) Th. Phipson, C. r. **86**, 1196; 1878.
757) E. Millon u. Chevier, J. de Pharm. **6**, 413; 1830.
758) A. Naumann, Ber. Dt. chem. Ges. **9**, 1574; 1876.
759) A. Naumann, Lieb. Ann. **151**, 145; 1869.
759a) P. Hautefeuille, Bull. soc. chim. [2] **7**, 198 (1867).
760) B. Courtois, Ann. Chim. Phys. **88**, 304; 1813.
761) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **18**, 497; 1879.
762) R. E. Hughes, Phil. Mag. [5] **33**, 471; 1892.
763) P. Böttger, J. pr. Chem. **103**, 308; 1867.
763a) E. Wourtzel, C. r. **157**, 929 (1913).
763b) Sven Odén, Chem. Zbl. (1913), II, 654.
764) K. W. Scheele, „Von der Luft und dem Feuer" 1777.
765) L. J. Thénard, Ann. Chim. Phys. [2] **48**, 79; 1831.

766) J. Bloch u. F. Höhn, Ber. Dt. chem. Ges. **41**, 1961, 1971 (1908).
767) P. Sabatier, C. r. **100**, 1340 u. 1585; 1885.
768) J. Bloch, F. Höhn u. L. Weiss, Ber. Dt. chem. Ges. **41**, 1961, 1971, 1975 (1908).
769) J. Bloch, Ber. Dt. chem. Ges. **41**, 1980 (1908).
770) E. Drechsel, J. pr. Chem. [2] **4**, 20; 1871.
771) Ch. F. Schönbein, J. pr. Chem. [1] **66**, 270; 1855 u. **92**, 145; 1864.
772) R. Schenck u. V. Falcke, Ber. Dt. chem. Ges. **41**, 2600; 1908.
773) J. Liebig, Lieb. Ann. **2**, 19; 1832.
774) J. Liebig, Lieb. Ann. **18**, 170; 1836.
775) E. Drechsel, J. pr. Chem. [2] **4**, 20; 1871.
776) W. Ramsay, J. chem. Soc. [2] **12**, 857, 1874.
777) A. W. Hofmann, Ber. Dt. chem. Ges. **1**, 189, 1868.
778) G. Bruni u. A. Borgo, Atti Linc [5], **16**, II, 745; 1908; Gazz. chim. It. **38**, I, 279 (1908).
779) W. Strecker, Ber. Dt. chem. Ges. **41**, 1105; 1908.
780) G. Bruni u. A. Borgo, Atti Linc. [5] **18**, I, 355; 1909.
781) J. Bloch, F. Höhn u. G. Bugge, J. pr. Chem. [2] **82**, 473 u. 486; 1910.
782) A. W. Hofmann, Ber. Dt. chem. Ges. **10**, 1087; 1877.
783) E. Schmidt, Ber. Dt. chem. Ges. **10**, 1289; 1877.
783a) E. Schmidt, Ber. Dt. chem. Ges. **8**, 1267; 1875.
784) O. Doebner, Arch. Pharm. **232**, 693; 1894.
785) J. Bloch, D. R. P. 219525; Chem. Zentr. **1910** I. 979.
786) P. Sabatier, C. r. **91**, 53; 1880.
787) E. Filhol u. Senderens, C. r. **93**, 152, 590; 1881
788) W. P. Bloxam, J. chem. Soc. **77**, 753; 1900.
789) C. J. Fritzsche, J. pr. Chem. **24**, 460; 1841.
789a) Schöne, Diss. Berlin, 1867.
790) W. B. Bloxam, J. chem. Soc. **67**, 306; 1895.
791) W. Biltz u. E. Wilke-Dörfurt, Ber. Dt. chem. Ges. **38**, 123; 1905; Z. anorg. Chem. **48**, 297; 1906.
792) K. A. Hofmann u. F. Höchtlen, Ber. Dt. chem. Ges. **36**, 3090; 1903.
793) K. A. Hofmann u. F. Höchtlen, Ber. Dt. chem. Ges. **37**, 245; 1904.
794) H. Schiff, Lieb. Ann. **115**, 68 (1860).
795) A. Rössing, Z. anorg. Chem. **25**, 407; 1900.
796) F. Boudroux, C. r. **130**, 1397; 1900.
797) J. J. Blanksma, Rec. Trav. chim. **20**, 121, 141, 144 u. 146, (1901); nach Chem. Zentr. **1901** I, 1363—1366.
798) B. Holmgren, Ber. Dt. chem. Ges. **43**, 220; 1910.
799) H. Böttger, Lieb. Ann. **223**, 335; 1884.
800) A. Geuther, Lieb. Ann. **226**, 232; 1885; **224**, 201; 1884.
801) D. Mendelejew, „Grundlagen der Chemie", 1891.
802) R. Holmgren, Lieb. Ann. **359**, 81; 1908.
803) W. Spring u. J. Demarteau, Bull. Soc. chim. [3] **1**, 311; 1869.
804) Gil, Z. anal. Chem. **33**, 54; 1894.
804a) M. Centnerszwer u. C. Strenk, Ber. D. Chem. Ges. **56**, 2249 (1923); **58**, 914 (1925).
805) H. Moissan, Ann. Chim. Phys. [6] **24**, 224; 1891.
806) H. Moissan u. P. Lebeau, C. r. **130**, 865, 984, 1436; 1900.
807) E. B. R. Prideaux, Proc. chem. Soc. **22**, 19; 1906; J. chem. Soc. **89**, 316; 1906.
808) P. E. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] **21**, 205; 1900.
809) K. Thiel, Diss. Berlin, 1905.
810) O. Ruff u. A. Heinzelmann, Z. anorg. Chem. **72**, 63; 1911.
811) H. Moissan u. P. Lebeau, Ann. Chim. Phys. [7] **26**, 145; 1902.
812) M. Meslans, Bull. soc. chim. [3] **15**, 391; 1896.
813) G. Gore, Chem. News **24**, 291; 1871.
814) R. de Forcrand, C. r. **135**, 959 u. 1344; 1902.
815) H. Moissan u. P. Lebeau, C. r. **132**, 374; 1901.
816) O. Ruff u. C. Thiel, Ber. Dt. chem. Ges. **38**, 549; 1905.
817) H. Moissan u. P. Lebeau, C. r. **132**, 374 (1901).

818) F. E. Thorpe u. W. Kirman, Z. anorg. Chem. **3**, 63; 1892; J. chem. Soc. **61**, 921; 1892.
818a) W. Traube, Ber. D. Chem. Ges. **46**, 2525 (1913).
818b) W. Traube, I. Hoerenz u. F. Wunderlich, Ber. D. Chem. Ges. **52**, 1272 (1919).
818c) O. Ruff, Ber. D. Chem. Ges. **47**, 652 (1914).
818d) O. Ruff u. Braun, Ber. D. Chem. Ges. **47**, 646 (1914).
818e) W. Traube u. Lange, Ber. D. Chem. Ges. **57**, 1038 (1924).
818f) W. Traube u. Reubke, Ber. D. Chem. Ges. **54**, 1618 (1921).
819) R. F. Weinland u. J. Alfa, Z. anorg. Chem. **21**, 43; 1899.
820) J. Dumas, Ann. Chim. Phys. [2] **49**, 204; 1825.
821) E. Beckmann, F. Junker u. Th. Klopfer, Z. phys. Chem. **65**, 289; 1909.
822) F. M. L. Donny u. J. A. B. Mareska, C. r. **20**, 817; 1845.
823) V. Thomas u. P. Dupuis, C. r. **143**, 283; 1906.
824) A. Besson u. L. Fournier, C. r. **150**, 1752; 1910.
825) E. Beckmann u. P. Geib, Z. anorg. Chem. **51**, 96; 1906.
826) R. Weber, J. pr. Chem. [2] **25**, 218; 1882 oder Pogg. Ann. **104**, 421; 1858; **128**, 459, 1866; **132**, 454; 1867.
827) B. M. Margosches, „Der Tetrachlorkohlenstoff" Stuttgart, 1905.
828) Konsortium f. elektrochem. Industrie, G. m. b. H., D.R.P. 162913; Chem. Zentr. **1905**, II, 1059.
829) Chevrier, C. r. **63**, 1003; 1866.
830) H. Prinz, Lieb. Ann. **223**, 355; 1884.
830a) G. Gustavson, Ber. Dt. chem. Ges. **5**, 332; 1872.
831) L. Carius, Lieb. Ann. **106**, 291; 1858.
832) R. F. Marchand, J. pr. Chem. **22**, 507; 1841.
833) H. Kopp, Lieb. Ann. **95**, 355; 1855.
834) F. E. Thorpe, J. chem. Soc. **37**, 141; 1880.
835) W. Ramsay, J. chem. Soc. **35**, 463; 1879.
836) A. H. W. Aten, Z. phys. Chem. **54**, 55; 1905.
837) Chevrier, C. r. **64**, 302; 1867.
838) H. Hübner u. A. Guerout, Z. Chem. **13**, 455, 1870; nach Jahresber. **1870**, 233.
839) J. Ogier, C. r. **92**, 922; 1881.
840) P. Walden, Z. phys. Chem. **70**, 569; 1910.
840a) P. Walden, Ber. Dt. chem. Ges. **34**, 4194; 1901.
840b) F. M. Jaeger, Z. anorg. Ch. **101**, 1 (1917).
840c) F. M. Jaeger u. J. Kahn, Proc. Ak. v. Wetensch. Amst. **18**, 397, 595, 617 (1916).
841) O. Ruff u. G. Fischer, Ber. Dt. chem. Ges. **36**, 418; 1903.
842) W. Ramsay u. J. Schields, Z. phys. Chem. **12**, 433; 1893.
843) D. A. Goldhammer, Z. phys. Chem. **71**, 577; 1909.
844) P. Walden, Z. phys. Chem. **65**, 129; 1908.
845) Julius, Versl. Kon. Ak. Wet. Amst. Deel I No. 1 (1892) nach Wied. Beibl. **17**, 31; 1893.
846) H. Becquerel, Ann. Chim. Phys. [5], **12**, 5; 1877.
846a) F. F. Martens, Verh. D. Phys. Ges. **4**, 138 (1902).
847) T. Costa, Gazz. chim. **20**, 367, 1890; Rend. Linc. [4] **6**, I, 408; 1890.
847a) H. H. Merwin, Phys. Rev. **34**, 161 (1912).
848) H. Schlundt, J. phys. Chem. **5**, 504; 1901.
849) Ch. Friedel, Wied. Ann. [2] **55**, 453; 1895.
850) L. Aronstein u. S. H. Meihuizen, Verh. K. Akt. Wet. Amst. **6**, 3, 3; 1898; Auszug in Z. phys. Chem. **30**, 153, (1899).
851) F. M. Raoult, Ann. Chim. Phys. [6], **2**, 66; 1884.
851a) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **65**, 294 (1908).
852) G. Oddo u. M. Tealdi, Gazz. chim., **33**, II, 427; 1904.
853) G. Oddo u. A. Mannessier, Z. anorg. Chem. **73**, 259; 1912.
854) E. Beckmann u. P. Geib, Z. anorg. Chem. **51**, 96; 1906.
855) G. Oddo u. E. Serra, Gazz. chim. **29**, II, 318; 1899.
856) E. Beckmann u. F. Junker, Z. anorg. Chem. **55**, 371; 1907.

857) U. Anthony u. G. Magri, Gazz. chim. **35**, I, 206; 1905.
858) L. Carius u. E. Fries, Lieb. Ann. **109**, 1; 1859.
859) E. Solly, Phil. Mag. [2] **8**, 130; 1836.
860) P. Walden, Z. anorg. Chem. **25**, 209; 1900.
861) P. Walden, Z. phys. Chem. **43**, 385; 1903.
862) F. Wöhler, Lieb. Ann. **73**, 374; 1850; u. Hiller, Lieb. Ann. **93**, 274; 1855.
863) Gaultier de Claubry, Ann. Chim. Phys. [2] **7**, 213; 1817.
864) E. Baudrimont, C. r. **64**, 368; 1867.
865) P. Nicolardot, C. r. **147**, 676 u. 1304; 1908.
866) F. Bourion u. C. Matignon, C. r. **138**, 671 u. 760; 1904; Ann. chim. phys. [8] **20**, 547; **21**, 49 (1910).
867) F. Bourion, C. r. **148**, 170; 1909; Ann. Chim. Ph. (8) **20**, 547; **21**, 49 (1910).
868) A. Michaelis u. O. Schifferdecker, Ber. Dt. chem. Ges. **6**, 993 u. 996; 1873; ausführlicher in: Lieb. Ann. **170**, 1; 1873; dieselben u. A. Geuther, Ber. Dt. chem. Ges. **6**, 1452; 1873.
869) E. Soubeiran, Ann. Chim. Phys. [2] **67**, 71; 1838.
870) O. Ruff u. E. Geisel, Ber. Dt. chem. Ges. **37**, 1573; 1904.
871) J. M. Fordos u. A. Gélis, C. r. **31**, 702; 1850.
872) E. Demarçay, C. r. **92**, 726; 1881.
873) H. Lloyd Shape, Chem. News **74**, 27; 1896.
874) R. Schneider, J. pr. Chem. **104**, 83; 1868 u. **140**, 187; 1885.
875) H. Boettger, Lieb. Ann. **223**, 346; 1884.
876) B. Holmberg, Lieb. Ann. **359**, 181; 1909.
877) P. Klason, Ber. Dt. chem. Ges. **20**, 2376; 1887.
878) F. Guthrie, Lieb. Ann. **113**, 266; 1859.
878a) M. Bergmann u. I. Bloch, Ber. D. Chem. Ges. **53**, 977 (1920).
878b) G. Bruni u. M. Amadori, Gazz. Chim. It. **50**, I, 97 (1920); India Rubber J. **58**, Nr. 3, 17 (1919).
879) A. Edinger u. P. Goldberg, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 2875 u. 2883; 1900.
880) E. Ferrario, Bull. soc. chim. [4], **7**, 518; 1910.
881) J. T. Ebelmen u. J. P. Bouguet, Ann. Chim. Phys. [3] **17**, 65; 1846.
882) L. Carius, Lieb. Ann. **110**, 209; 1859.
883) P. Claesson, J. pr. Chem. [2] **15**, 223; 1878.
884) C. A. Fawsitt, Chem. Zentr. **1889**, II, 223.
885) R. W. E. Mac Ivor, Chem. News **86**, 308; 1903.
886) Michaelis, Ber. Dt. Chem. Ges. **28**, 1012; 1893.
887) F. Isambert, C. r. **86**, 644; 1878.
888) J. Dalziel u. T. E. Thorpe, Chem. News **24** 159; 1872.
889) G. Fischer, Diss. Berlin 1903.
890) O. Ruff u. G. Fischer, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 418; 1903.
891) J. Thomsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 3023; 1882.
892) O. Ruff, Ber. Dt. Chem. Ges. **37**, 4513; 1904.
893) A. Michaelis, O. Schifferdecker u. A. Geuther, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 993 u. 996; 1873.
894) W. Casselman, Lieb. Ann. **83**, 267; 1852.
895) R. Weber, Pogg. Ann. **132**, 454; 1867.
896) Jaillard, Ann. Chim. Phys. [3] **59**, 454; 1860.
897) O. Ruff, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 1749 u. 3509; 1901.
898) F. Bourion u. C. Matignon, C. r. **138**, 631 u. 760; 1904; Ann. Chim. Phys. [8] **4**, 127; 1905.
899) A. J. Balard, Ann. Chim. Phys. **32**, 337; 1826.
900) L. Lindet, C. r. **101**, 1493; 1885.
901) H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 111; 1833.
902) M. P. Muir, J. chem. Soc. [2] **13**, 845; 1875.
903) J. B. Hannay, J. chem. Soc. **33**, 284; 1878; **35**, 16; 1879.
904) O. Ruff u. G. Winterfeld, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 2437; 1903.
905) O. Ruff u. H. Wenzel, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 2438; 1903.
906) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **70**, 9; 1910.
907) H. Lloyd Snape, Chem. News **74**, 27; 1896.
908) J. E. Hannay, J. chem. Soc. [2] **11**, 823; 1872.

909) G. Korndörfer, Arch. Pharm. **242**, 156; 1904.
910) W. Spring u. A. Lecrenier, Bull. Soc. chim. [2] **45**, 867; 1886.
911) A. Besson, C. r. **122**, 140, 320; 1896.
912) J. Ogier, C. r. **94**, 82; 1882.
912a) Berthelot, Thermoch. **2**; 138.
913) P. J. Hartog u. W. E. Sims, Chem. News **67**, 82; 1893.
914) A. Besson, C. r. **123**, 884; 1896.
915) A. Michaelis, Ber. Dt. Chem. Ges. **24**, 745; 1891.
916) L. Melsens, C. r. **76**, 92; 1873.
917) G. Gustavson, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 9, 1873.
918) L. J. Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. **88**, 308; 1813.
919) J. Inglis, Phil. Mag. [2] **8**, 16; 1836.
920) G. vom Rath, Pogg. Ann. **110**, 116; 1860.
921) Lamers, J. pr. Chem. **84**, 349; 1861.
922) E. Linebarger, Amer. chem. J. **17**. 33; 1895.
923) H. Mac Leod, Chem. News **66**, 111; 1892.
924) R. W. E. Mac Ivor, Chem. News **86**, 5; 1902.
925) F. Ephraim, Z. anorg. Chem. **58**, 338; 1908.
926) F. Olivari, Atti Linc. [5] **17**, 512; 1908.
926a) M. Amadori, Gazz. chim. It. **52** I, 387 (1923).
927) L. Prunier, J. de Pharm. Chim. [6] **2**, 205; 1896; **9**, 421; 1899.
928) F. Sestini, Rép. chim. appl. **5**, 401; 1859.
929) R. W. E. Mac Jvor, Chem. News **30**, 179; 1875.
930) R. W. E. Mac Jvor, Chem. News **86**, 5; 1902.
930a) A. Smith u. G. M. Carson, Z. phys. Chem. **61**, 200; 1907.
931) E. Beckmann, Z. anorg. Chem. **63**, 63; 1909.
931a) E. Beckmann u. C. Platzmann, Z. anorg. Ch. **102**, 201 (1908).
932) R. Boulough, C. r. **136**, 1577; 1903.
932a) Wright, J. chem. Soc. **107**, 1527 (1921).
933) F. Guthrie, Quart. J. chem. Soc. **14**, 57; 1861.
934) A. E. Menke, Chem. News **39**, 19; 1879.
935) R. Schneider, J. pr. Chem. [2] **36**, 498; 1887 u. Pogg. Ann. **111**, 249; 1860.
935a) M. Lecher u. M. Wittwer, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 1481 (1922).
935b) H. Lecher u. A. Goebel, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 1483 (1922).
936) E. Millon, C. r. **6**, 207; 1838.
937) E. Millon, Ann. Chim. Phys. [3], **29**, 237; 1850.
938) A. Michaelis u. O. Mathias, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 1452; 1873.
939) H. Schiff, Lieb. Ann. **102**, 111; 1857.
940) Pékal u. Auger, Bull. Soc. chim. [2] **50**, 594; 1888.
941) R. Weber, Pogg. Ann. **128**, 459; 1866.
942) A. Wurtz, C. r. **62**, 640; 1866.
943) W. Majert, D.R.P. 136870 nach Chem. Zentr. **1902**, II, 1437.
944) Chem. Fabr. „Griesheim-Elektron“ D.R.P. 139455; 1903.
945) J. F. Persoz, C. r. **28**, 86; 1849.
950) P. Behrend, Ber. Dt. Chem. Ges. **9**, 1334; 1876.
951) A. Michaelis, Jen. Z. Med. u. Natw. **6**, 296; 1870; nach Jahresber. **1870**, 233, 281.
951a) R. Nasini, Rend. Linc. [4] **1**, 76; 1885.
952) D. A. Goldhammer, Z. phys. Chem. **71**, 577; 1910.
953) A. W. Williamson, Proc. Roy. Soc. **7**, 11; 1854; Phil. Mag. [4] **7**, 365; 1854; J. Chem. Soc. **7**, 180 (1855); J. prakt. Ch. **62**, 377 (1854); Lieb. Ann. **92**, 242 (1854).
954) K. Heumann u. P. Köchlin, Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 479, 602 u. 1625; 1883.
955) G. Oddo u. E. Serra, Gazz. chim. it. **31**, II, 222; 1901.
956) Lentzer u. H. B. North, J. Amer. chem. Soc. **29**, 33; 1902.
957) R. Fromm u. J. de Seixas Palma, Ber. Dt. Chem. Ges. **39**, 3317; 1907.
957a) H. B. North u. A. M. Hageman, J. Am. Chem. Soc. **34**, 890 (1912).
957b) H. B. North u. A. M. Hageman, J. Am. Chem. Soc. **35**, 352, 543 (1913)
957c) H. B. North u. C. B. Conover, J. Am. Chem. Soc. **37**, 2486, (1915).
957d) H. B. North u. C. B. Conover, Sill. J. [4] **40**, 640 (1915).

957e) H. B. North u. J. Cl. Thomsen, J. Am. Chem. Soc. **40**, 774 (1918).
958) G. Darzens u. F. Bourion, C. r. **153**, 270; 1911.
959) Ch. Moureau, C. r. **119**, 1137; 1893; Bull. Soc. chim. [3] **11**, 767; 1894.
960) W. O. Williams, J. chem. Soc. **49**, 225; 1886.
961) G. Darzens, C. r. **152**, 1314, 1601; 1911.
962) H. B. North, J. Amer. chem. Soc. **32**, 184; 1910; Bull. Soc. chim. [4] **9**, 646; 1911.
963) F. Ephraim u. H. Piotrowski, Ber. Dt. Chem. Ges. **44**, 379; 1911.
964) T. E. Thorpe, J. chem. Soc. **41**, 297; 1882.
965) C. Böttinger, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 1407 u. 1409; 1878.
966) V. Regnault, Ann. Chim. Phys. [2] **69**, 170 (1838) u. **71**, 445; 1839.
967) M. Trautz, Z. Elektroch. **14**, 534; 1908.
967a) M. Trautz, Z. Elektroch. **21**, 336 (1915).
967b) M. Le Blanc, K. Andrich u. W. Kangro, Z. Elektroch. **25**, 229 (1919).
968) V. Regnault, C. r. **7**, 895; 1839 J. prakt. Ch. **19**, 243 (1840).
969) Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, D.R.P. 226,219, dieselbe D.R.P. 226218.
970) H. Schulze, J. pr. Chem. **132**, 168; 1861; [2] **23**, 351; 1881.
970a) G. Cusmano, Gazz. Chim. **50**, II, 70 (1920), R. Ac. Linc. [5] **27**, II, 201 (1915.)
971) Badische Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 138531; Chem. Zentr. 1903, I, 304.
972) O. Ruff, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 4453; 1902.
973) O. Ruff, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 3509; 1901.
974) A. Wohl u. O. Ruff, D.R.P. 129862; 1901.
975) P. Behrend, Ber. Dt. Chem. Ges. **8**, 1004; 1875.
976) St. Williams, J. chem. Soc. **7**, 304; 1869 Z. f. Ch. **12**, 665 (1869).
977) F. Clausnitzer, Lieb. Ann. **196**, 265; 1879.
978) B. Pawlewski, Ber. Dt. Chem. Ges. **30**, 765; 1897.
978a) van der Goot, Tab. Ann. **1911**, 57.
979) F. Clausnitzer, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 2007 u. 2012; 1876.
980) M. Trautz, E. Baisch u. A. v. Dechend, Z. Elektroch. **14**, 271; 1908.
981) P. Walden, Z. phys. Chem. **46**, 171; 1904.
981a) J. Thomsen, Thermoch. Unters. **2**, 311.
982) K. Heumann u. P. Köchlin, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 416, 768; 1882.
983) G. Carrara u. J. Zoppellari, Atti Linc. [5] **3**, 190; 1894.
984) A. v. Baeyer u. V. Villiger, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 736; 1901.
985) G. Carrara, Gazz. chim. **31**, I, 450; 1901.
986) O. Ruff, Chem. Ztg. **30**, 1225; 1906.
986a) W. Odling, Chem. Soc. J. **7**, 2 (1855); Handb. v. Oppenheim, Erlangen (1865) **1**, 169.
986b) Sestini, Bull. soc. chim. **10**, 226 (1868).
987) A. Besson, C. r. **122**, 467; 1896.
988) W. Traube, Ber. Dt. Chem. Ges. **25**, 2472; 1892 u. **26**, 610; 1893.
989) A. Hantzsch u. A. Holl, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 3430, (1901) und A. Hantzsch und B. C. Stuer, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1022; 1905.
990) F. Ephraim u. P. Michel, Ber. Dt. Chem. Ges. **42**, 3833; 1909.
991) F. Ephraim u. M. Gurewitsch, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 138; 1910.
992) E. Spelta, Gazz. chim. **34**, I, 262; 1904.
993) E. H. Armstrong, Proc. Chem. Soc. 1891, 60; Chem. News **63**, 210; 1891.
994) A. Michaelis u. Wagner, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1074; 1874.
995) A. Geuther, Lieb. Ann. **224**, 223; 1884.
996) A. Stähler u. E. Schirm, Ber. Dt. Chem. Ges. **44**, 319; 1911.
997) A. Michaelis, Jen. Z. Med. Naturw. **7**, 110 (1871); nach Jahresber. **1871**, 247.
998) G. Billitz u. K. Heumann, Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 483; 1883.
999) J. Ogier, C. r. **94**, 217, 446; 1887; auch Bull. Soc. chim. [2] **37**, 293; 1882.
1000) H. Rose, Pogg. Ann. **44**, 291; 1838; J. pr. Chem. **14**, 314; 1838; Pogg. Ann. **46**, 167; 1839; J. pr. Chem. **16**, 478; 1839.
1001) P. Schützenberger, C. r. **69**, 352; 1870; s. auch Lieb. Ann. **134**, 375; 1870.
1002) H. E. Armstrong, Ber. Dt. Chem. Ges. **2**, 712; 1869; **3**, 730; 1870.
1003) H. Erdmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **26**, 1990; 1893.
1004) M. Prudhomme, C. r. **70**, 1137; 1870.
1005) G. Gustavson, Ber. Dt. Chem. Ges. **5**, 332; 1872.

1006) A. Besson und L. Fournier, C. r. **148**, 170, 1192; 1909.
1007) A. Rosenstiehl, C. r. **53**, 658; 1861.
1008) A. Ditte, C. r. **131**, 143; 1900.
1009) H. Quentin, C. r. **106**, 1074; 1888.
1010) A. Besson, C. r. **124**, 401; 1897.
1011) W. Prandtl u. P. Borinski, Z. anorg. Chem. **62**, 24, 237; 1909.
1012) J. Ogier, C. r. **96**, 16, 646, 647; 1883.
1013) D. Konowaloff, Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 2629; 1883 und C. r. **95**, 1284; 1883.
1014) R. J. Knoll, Ber. Dt. Chem. Ges. **31**, 2183; 1898.
1015) R. Williamson, J. chem. Soc. **10**, 97; 1857.
1016) F. Baumstark, Lieb. Ann. **140**, 75; 1866.
1017) M. Müller, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 227; 1873.
1018) J. Dewar u. G. Cranston, Chem. News **20**, 174; 1869.
1019) H. Beckurts u. Otto, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 2058; 1878.
1020) Saccharinfabrik A. G. vormals Fahlberg, List u. Co. D.R.P. 228424; 1909.
1020a) Sanger u. Riegel, Proc. Amer. Ac. **47**, 699 (1912); Z. anorg. Ch. **76**, 105 (1912).
1021) Railton, J. chem. Soc. [2] **7**, 183; 1869.
1022) P. Walden, Z. anorg. Chem. **29**, 371; 1902.
1023) P. Claesson, J. pr. Chem. [2] **19**, 231; 1879.
1024) Th. v. Purgold, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 502; 1873.
1025) G. Witz, C. r. **100**, 1358; 1885.
1025a) A. F. de Fourcroy u. L. N. Vauquelin, Ann. Chim. **24**, 229; 1797.
1025b) Warner, Chem News **28**, 13; 1873.
1025c) Cooke, Chem. News **58**, 103; 1888.
1025d) Pierron, Bull. Soc. chim. [3] **21**, 477; 1899.
1026) A. Leduc, Ann. Chim. Phys. [7] **15**, 1; 1898.
1026a) D. R. P. Nr. 111667.
1026b) F. Martin u. O. Fuchs, Z. anorg. Ch. **125**, 307 (1922).
1027) A. Jaquerod u. A. Pintza, C. r. **139**, 129; 1904.
1028) G. Baume, J. Chim. phys. **6**, 1; 1908.
1028a) D. Berthelot, C. r. **126**, 1418; 1898.
1029) Ph. Guye, Arch. phys. nat. [4] **24**, 34; 1907.
1029a) R. F. Marchand, Wied. Ann. **42**, 144; 1837.
1030) O. Scheuer, Sitzber. K. Ak. Wiss. Wien **123** [2a) 1; 1914.
1030a) H. Buff u. A. W. Hofmann, Lieb. Ann. **113**, 129; 1860.
1031) G. Magnus, Pogg. Ann. **55**, 1; 1842, nach Landolt-Börnstein.
1031a) V. Regnault, Mém. Acad. **21**, 418; 1847.
1031b) V. Regnault, Relation des. exp. S. 329.
1032) E. H. Amagat, C. r. **73**, 183; 1871; ausführlicher in Ann. Chim. Phys. [4] **29**, 246; 1873 u. Arch. phys nat. [2] **40**, 320 (1871).
1033) A. Leduc, C. r. **123**, 743; 1896.
1034) A. Jaquerod u. O. Scheuer, C. r. **140**, 1384 (1905).
1035) D. Berthelot, C. r. **145**, 180, 317; 1907.
1035a) D. Berthelot, C. r. **126**, 954; 1898; J. de phys. [3] **8**, 263; 1899.
1036) A. Leduc, Ann. Chim Phys. [8] **19**, 441; 1910.
1037) F. Roth, Wied. Ann. **11**, 1; 1880.
1038) E. Briner u. E. Cardoso, C. r. **144**, 911, (1907); ausführlicher in J. Chim. phys. **6**, 641; 1908.
1038a) C. J. Smith, Phil. Mag. [6] **44**, 508 (1922).
1039) J. Loschmidt, Wien. Ak. **61**, 367; 1870; **62**, 468; 1870.
1039a) Graham, Phil. Trans. **136**, 573, 1846.
1040) J. J. Hood, Phil. Mag. [5] **17**, 352; 1884.
1040a) A. Eucken, Phys. Z. **14**, 324; 1913.
1041) O. E. Meyer, Pogg. Ann. **143**, 14; 1871; u. **148**, 526; 1873.
1041a) H. Vogel, Diss. Berlin, 1914; Ann. Phys. [4] **43**, 1235; 1914.
1042) E. Dorn, Wied. Ann. **13**, 378 (1881).
1043) V. Regnault, Mém. Acad. **26**, 1 u. 262; 1862.
1043a) A. Masson, C. r. **44**, 464; 1857; Phil. Mag. [4] **13**, 533; 1857.
1044) P. A. Müller, Wied. Ann. **18**, 94; 1883.

1044a) K. Exner, Wien. Akad. Ber. **91** [2a], 850; 1885.
1044b) G. Schweikert, Ann. Phys. [4] **48**, 593; 1915.
1045) U. Cazin, Ann. Chim. Phys. [3] **66**, 243; 1862.
1045a) J. R. Partington u. H. J. Cant, Phil. Mag. [6] **43**, 369; 1922.
1045b K. Schöler, Ann. Phys. [4] **45**, 913; 1914.
1046) R. Fürstenau, Ann. Phys. [4] **27**, 735; 1909.
1047) M. Pier, Z. Elektroch. **16**, 897; 1910.
1047a) N. Bjerrum, Z. Elektroch. **18**, 100; 1912.
1048) G. W. Walker, Phil. Trans. **201**, 435; 1903; Proc. Roy. Soc. **71**, 441, 1903,
1049) P. L. Dulong, Ann. chim. phys. [2] **31**, 154; 1826.
1050) Th. Ketteler, „Theor. Optik" 1885.
1050a) E. Mascart, C. r. **78**, 611; 1874.
1051) C. Cuthbertson u. E. P. Metcalfe, Proc. Roy. Soc. A. **80**, 406; 1908.
1052) L. Stuckert, Z. Elektroch. **16**, 37; 1910.
1053) C. u. M. Cuthbertson, Proc. Roy. Soc. A. **83**, 171; 1909.
1054) J. Perry u. W. E. Ayrton, Trans. Asiat. Soc. of Japan **1**, 116; 1877; zitiert nach G. Rudorf, Jb. Rad. **7**, 41 (1910).
1055) J. Klemencic, Rep. d. Phys. **21**, 571; 1885. Wien. Akad. Ber. **91**, 2, 712 (1885).
1056) K. Baedeker, Z. phys. Chem. **36**, 305; 1901.
1057) G. Rudorf, Jb. Rad. **7**, 38; 1910.
1058) P. Pascal, Ann. Chim. Phys. [8] **19**, 1; 1910; kürzer in C. r. **148**, 413; 1909.
1059) A. Kundt u. W. C. Röntgen, Wied. Ann. [2], **6**, 332; 1879; **8**, 278; 1879.
1060) E. Bichat, J. de phys. [1] **9**, 275; 1880.
1061) D. N. Mallik, Phil. Mag. [6] **16**, 531; 1908.
1062) W. F. Zorn, Phys. Z. **10**, 547; 1909.
1062a) E. H. Riesenfeld, Z. Elektroch. **17**, 725 (1911).
1062b) E. H. Riesenfeld u. W. Mau, Sitzungsber. Ak. Wiss. Heidelb. math.-nat. Klasse 19. Abh. (1911).
1063) G. D. Liveing u. J. Dewar, Chem. News **47**, 121; 1883.
1064) E. v. Bahr, Ann. phys. [4] **33**, 585; 1910.
1065) H. Rubens u. H. v. Wartenberg, Phys. Z. **12**, 1080; 1911.
1066) H. Baerwald, Phys. Z. **11**, 145; 1910.
1067) A. Becker, Ann. Phys. [4] **17**, 381; 1905.
1068) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. **72**, A. 209; 1903.
1069) R. K. Mc Clung, Phil. Mag. [6] **8**, 357; 1904.
1070) A. S. Eve, Phil. Mag. [6] **8**, 610; 1904.
1071) R. D. Kleemann, Proc. Roy. Soc. A. **79**, 220, 1907; A. **82**, 358; 1909.
1072) T. H. Laby, Proc. Roy. Soc. A. **79**, 200; 1907.
1073) A. Lange, Z. angew. Chem. **1899**, 275, 300, 595.
1073a) L. Melsens, C. r. **76**, 92; 1873; Phil. Mag. [4] **46**, 410; 1873; C. r. **77**, 781; 1873.
1073b) Ch. Loir u. Ch. Drion, Bull. Soc. chim. **2**, 185; 1860.
1073c) M. Faraday, Phil. Trans. **135**, 1, 155 (1845).
1074) R. Bunsen, Pogg. Ann. **46**, 97; 1839.
1075) E. Andreef, Lieb. Ann. **110**, 1; 1859; Ann. Chim Phys. [3] **56**, 317; 1859.
1075a) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **65**, 289; 1908.
1076) Ch. Drion, Ann. Chim. Phys. [3] **56**, 137; 1859.
1077) J. Bierre, C. r. **76**, 214; 1873.
1077a) W. Sajotschewsky, Wied. Ann. Beibl. **3**, 741; 1879. Istw. Kiew. Univ. (1879) Nr. 4, S. 21, Nr. 8, S. 29.
1077b) K. Schuck, Wied. Ann. Beibl. **6**, 86 und 208; 1882, nach J. russ. phys. chem. Ges. **13**, 239; 1881.
1077c) P. Eversheim, Ann. Phys. [4] **8**, 539; 1902.
1078) P. Walden u. M. Centnerszwer, Z. phys. Chem. **39**, 513, 527; 1902; **42**, 432; 1903.
1079) M. Centnerszwer, Z. phys. chem. **46**, 427; 1904.
1080) H. D. Gibbs, J. Amer. chem. Soc. **27**, 851; 1905.
1081) E. Briner, J. Chim. phys. **4**, 267, 476; 1905.
1082) M. W. Travers u. F. L. Usher, Z. phys. Chem. **57**, 365; 1907; Proc. Roy. Soc. A. **78**, 247; 1907.

1082a) A. Stock, F. Henning, E. Kuss, Ber. Dt. Chem. Ges., **54**, 1119; 1921.
1083) G. Baume, C. r. **148**, 1322; 1909; J. Chim. phys. **12**, 206; 1914.
1084) A. Ladenburg, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 821; 1878.
1084a) Niggli, Z. anorg. Chem. **75**, 161; 1912.
1084b) E. Cardoso u. Bell, J. Chim. phys. **10**, 497; 1912.
1084c) O. Scheuer, Wien. Anz. (1911) 304.
1084d) F. W. Bergstrom, J. phys. Chem. **26**, 876 (1922).
1085) J. W. Clark, Phil. Mag. [5] **10**, 145; 1880.
1085a) Ch. A. Guye, J. Chim. phys. **3**, 321; 1905.
1086) V. Regnault, C. r. **50**, 1063; 1860.
1086a) G. A. Burrel u. J. W. Robertson, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2482; 1915.
1087) R. Pictet, Arch. des sc. nat. [3] **13**, 212; 1885.
1087a) W. Mund, Bull. Ac. Belg. **1919**, 529.
1088) A. Blümcke, Wied. Ann. **34**, 10; 1888.
1089) Th. H. Sims, Lieb. Ann. **118**, 333; 1861.
1090) B. D. Steele u. L. S. Bagster, J. chem. Soc. **97**, 2607; 1911.
1090a) F. W. Bergstrom, J. phys. Chem. **26**, 358 (1922).
1091) P. A. Favre, Ann. Chim. Phys. [5] **1**, 244; 1874; C. r. **39**, 729; 1854.
1092) T. Estreicher, Anz. Krakau. Akad. **1904**, 183; auch in Z. phys. Chem. **49**, 597; 1904.
1092a) T. Estreicher u. Al. Schnerr, Anz. Krakau. Akad. **1910**, A. 345. Z. f. kompr. u. fl. Gase **13**, 133, 149 (1911).
1092b) A. Schnerr, Wszechswiat **29**, 742 (1910).
1093) J. Chappuis, C. r. **104**, 897; 1887; **106**, 1007; 1888.
1093a) E. Beckmann, Z. anorg. Chem. **55**, 371; 1907.
1094) E. Mathias, C. r. **106**, 1146; 1888; **109**, 470; 1889; Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 69; 1890.
1095) L. Cailletet u. E. Mathias, C. r. **104**, 1563; 1887; J. de phys. [2] **6**, 414; 1887.
1096) E. Mathias, J. de phys. [3] **5**, 381; 1896.
1097) J. Thomsen, „Thermochem. Untersuchungen". Stuttgart, 1906.
1098) E. Beckmann u. Th. Klopfer, Z. phys. Chem. **65**, 289; 1909.
1099) A. A. B. Bussy, Pogg. Ann. **1**, 237; 1824; nach Ann. Chim. Phys. **26**, 63 (1824).
1099a) J. Pierre, Ann. Chim. Phys. [3] **21**, 336; 1847.
1099b) Ed. Cardoso, Arch. sc. phys. nat. [4] **34**, 135; 1912.
1100) E. Mathias, J. de phys. [3] **1**, 53; 1892.
1100a) A. Blümcke, Wied. Ann. **34**, 12; 1888.
1101) G. Bauer, Wied. Ann. **55**, 184; 1895.
1101a) Colladon u. Sturm, Ann. chim. phys. [2] **35**, 113 (1827); Pogg. Ann. **12**, 39 (1828).
1102) L. Cailletet, C. r. **75**, 77; 1872.
1103) A. Nadejdin, Exners Rep. **30**, 146; 1884.
1104) E. Mathias, C. r. **119**, 404 u. 849; 1894.
1105) L. Grunmach, Ber. Berl. Akad. 1900, 829. — Ann. Phys. [4] **4**, 367; 1901.
1106) J. W. Clark, Chem. News **38**, 294; 1878.
1107) L. Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 339; 1883; nach Beibl. d. Ann. **9**, 419; 1884.
1108) A. de la Rive, Ann. Chim. Phys.]2] **40**, 401; 1829.
1109) M. Faraday, Phil. Trans. 1845; auch Ann. Chim. Phys. [3] **15**, 257; 1845
1109a) E. Ketteler, Pogg. Ann. **124**, 404 (1865).
1110) J. Dechant, Ber. Wien. Akad. **90**, 539; 1884; Monatsh. **5**, 615; 1884.
1110a) R. Nasini, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 2885; 1882.
1111) F. Linde, Wied. Ann. **56**, 562; 1895.
1112) W. D. Coolidge, Wied. Ann. **69**, 125; 1899.
1112a) P. A. Favre u. J. T. Silbermann, Ann. Chim. Phys. [3] **34**, 443; 1852.
1112b) M. Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 428; 1881; Thermochimie **2**, 88.
1113) D. Berthelot u. P. Sacerdote, C. r. **128**, 820; 1899; C. r. **126**, 1703; 1898.
1113a) Trautz, Emert, Zs. anorg. Chem. **150**, 277 (1926).
1114) F. Braun, Wied. Ann. **34**, 943; 1888.
1115) F. Dolezalek, Z. phys. Chem. **71** 191; 1909.

1116) F. Caubet, C. r. **130**, 828; 1900; „Liquéfaction des mélanges gazeux" Paris bei Hermann, 1901; auch in Z. phys. Chem. **40**, 257; 1902.
1117) M. Centnerszwer u. M. Zoppi, Z. phys. Chem. **54**, 689; 1905.
1118) F. Sestini, Bull. Soc. chim. [2] **10**, 226; 1868.
1119) P. Walden, Ber. Dt. Chem. Ges. **32**, 2862; 1899.
1120) E. C. Franklin, J. phys. Chem. **15**, 674; 1911.
1120a) M. Centnerszwer u. J. Drucker, Z. Elektroch. **29**, 210 (1923).
1121) A. Hagenbach, Ann. Phys. [4] **5**, 276; 1901; Phys. Z. **1**, 481; 1900.
1122) H. H. Sherry, J. of phys. Chem. **11**, 559; 1908.
1123) L. Bleekrode, Phil. Mag. [5] **5**, 375, 439; 1878.
1124) A. Bartoli, Gazz. chim. **25**, I, 205, (1895); nach Chem. Zentr. 1895, II, 6
1125) P. Walden u. M. Centnerszwer, Z. anorg. Chem. **30**, 142; 1902.
1126) P. Dutoit u. E. Gyr, J. Chim. phys. **7**, 189; 1909.
1126a) Bruner u. Galecki, Z. phys. Chem. **84**, 536 (1913).
1126b) J. Carvallo, C. r. **151**, 717 (1910).
1126c) B. D. Steele u. L. S. Bagster, Chem. News **105**, 770 (1912).
1127) P. Eversheim, Phys. Z. **4**, 503; 1903; ausführlicher in Ann. Phys. [4] **13**, 492; 1904.
1128) P. Walden, Z. phys. Chem. **43**, 385; 1903.
1129) A. Sieverts, Z. Elektroch. **16**, 707; 1910.
1130) M. Gomberg, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 2405; 1902.
1131) P. Walden, Z. phys. Chem. **73**, 257; 1910.
1132) A. Hagenbach, Phys. Z. **1**, 481; 1900.
1133) W. R. Bousfield, Z. phys. Chem. **53**, 280; 1904.
1134) E. Beckmann u. F. Junker, Z. anorg. Chem. **55**, 371; 1907.
1135) B. D. Steele, Trans. Faraday Soc. **3**; 164, (1907); nach J. chem. Soc. **92**, 925, (1907); Chem. News **96**, 224; 1907.
1136) M. Centnerszwer, J. russ. phys. chem. Ges. **35**, 742; 1903; u. J. Teletow, Z. Elektroch. **9**, 799, 1903.
1137) E, Péchard, C. r. **130**, 1188; 1900.
1137a) F. P. van der Goot, Z. phys. Chem. **84**, 419 (1913).
1137b) Baume u. Pamfil, J. chim. phys. **12**, 256 (1914).
1137c) Fr. Ephraim u. Cl. Aellig, Helv. chim. Acta, **6**, 37 (1923).
1138) A. Smits, Z. phys. Chem. **51**, 214; 1905.
1139) P. Chappuis, Wied. Ann. [2] **8**, 1 u. 672; 1879 u. **19**, 21; 1883.
1140) H. Kayser, Wied. Ann. **12**, 526; 1881; **15**, 624; 1882.
1141) G. Magnus, Pogg. Ann. **89**, 604; 1853.
1142) O. Schumann, Wied. Ann. **27**, 91; 1886.
1143) P. Mühlforth, Ann. Phys. [4] **3**, 328; 1900.
1144) A. Reychler, Bull. Soc. chim. [3] **9**, 404; 1893.
1145) A. Reychler, J. Chim. phys. **8**, 1 u. 617; 1910.
1146) Anthon, Österr. Gewerbeblatt (1860). Nr. 1 — Dingl. pol. J. **159**, 137 (1860).
1147) Hager, Man. Pharm. adjunc. var. Leipzig (1876).
1148) B. Roozeboom, Rec. P.-B. **3**, 58 (1884).
1149) F. Schönfeld, Lieb. Ann. **95**, 1 (1855).
1150) Scott, Pharm. J. Trans. **11**, 217 (1869).
1151) Giles u. Shearer, J. chem. Ind. **4**, 303 (1885).
1152) F. M. Raoult, Z. ph. Chem. **2**, 489 (1888).
1153) S. Arrhenius, Z. ph. Chem. **2**, 496 (1888).
1154) P. Walden u. M. Centnerzwer, Z. ph. Chem. **42**, 459 (1903).
1155) Fourcroy u. Vauquelin, Crelles Ann. **2**, 307 (1800).
1156) L. Carius, Lieb. Ann. **94**, 129 (1855); Ann. chim. phys. (3) **47**, 418 (1856).
1157) Th. H. Sims, Diss. Manchester (1860); J. Chem. Soc. Lond. **14**, 1 (1862); Lieb. Ann. **118**, 333 (1861).
1158) Villard, Ann. chim. phys. [7] **11**, 289 (1897); C. r. **119**, 370 (1894).
1158a) Tammann, Krige, Z. anorg. Chem. **146**, 191 (1925).
1159) A. Geuther, Lieb. Ann. **224**, 218 (1884).
1160) Pierre, Ann. chim. phys. [3] **23**, 416 (1848).
1161) Döpping, Petersb. Ak. Bull. **7**, 100 (1847).
1162) Delarive, Ann. Chim. phys. [2] **40**, 405 (1828).

1163) Roozeboom, Z. phys. Chem. **2**, 449 (1888).
1164) Roozeboom, Rec. P.-B. **3**, 44 (1884); **4**, 68 (1885).
1165) G. Baume u. Tykociner, J. chim. phys. **12**, 270 (1914).
1166) Guthrie, Phil. Mag. (5) **6**, 44 (1878).
1166a) W. Th. Smith u. R. B. Parkhurst, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1918 (1922).
1167) F. D. Miles u. J. Fenton, J. Chem. Soc. **117**, 59 (1920).
1167a) J. Mc Crae u. W. E. Wilson, Z. anorg. Chem. **35**, 11 (1903).
1168) W. Ostwald, J. pr. Chem. [2] **32**, 314 (1885).
1169) Barth, Z. phys. Chem. **9**, 176 (1892).
1170) W. Kerp u. E. Baur, Arb. Kais. Ges. Amt, **26**, 297 (1907).
1171) K. Jellinek, Z. phys. Ch. **76**, 257 (1911).
1172) C. Drucker, Z. phys. Chem. **49**, 579 (1904).
1173) J. Lindner, Monath. f. Ch. **33**, 613 (1912).
1174) J. Thomsen, Therm. Unters. **2**, 250 (1882).
1175) J. Thomsen, Therm. Unters. **1**, 169.
1176) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **1**, 74 (1887).
1176a) Berthelot, Thermoch. 2. Paris (1897).
1177) Fabre, Ann. chim. phys. (6) **10**, 505 (1887); **14**, 112, 317 (1888).
1178) Landén, Land.-Börnstein Tab. V. Aufl. 1578 (1923).
1179) Wardlaw, Pinkard, Journ. chem. Soc. **121**, 210 (1922).
1180) W. Ostwald, Grundr. d. allg. Chemie. V. Aufl. 306 (1917).
1181) J. M. Kolthoff, Z. anorg. Chem. **109**, 69 (1919); Chem. Weekbl. **16**, 1154 (1918); Pharm. Weekbl. **57**, 514 (1920).
1181a) Fr. Auerbach u. E. Smolczyk, Z. phys. Chem. **110**, 77 (1924).
1182) Berthelot, C. r. **86**, 20 (1879); Ber. Dt. Chem. Ges. **12**, 275 (1879).
1182a) A. Titoff, Z. phys. Chem. **45**, 641 (1903).
1182b) E. Ch. C. Baly u. R. A. Bailey, J. chem. Soc. **121**, 1813 (1922).
1183) Russell u. Smith, Proc. Chem. Soc. **16**, 41 (1900); J. ch. S. **77**, 340; 1900.
1184) L. Marino, Z. anorg. Chem. **56**, 233 (1908).
1184a) L. Wöhler, F. Martin u. E. Schmidt, Z. anorg. Chem. **127**, 273 (1923).
1185) J. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 3606 (1901).
1186) L. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **20**, 3058 (1887).
1186a) D. L. Hammick, J. chem. Soc. **111**, 379 (1917)
1187) Hodgkinson u. Young, Chem. News **66**, 199 (1892).
1188) R. Weber, Pogg. Ann. **127**, 543 (1866); **130**, 277 (1867).
1189) Fremy, C. r. **70**, 61 (1870).
1190) Péan de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. [3] **55**, 374 (1858).
1191) Buignet, J. Pharm. [3] **86**, 122 (1859).
1192) Fordos u. Gélis, J. Pharm. [3], **36**, 113 (1859).
1192a) A. Thiel, Sitz-Ber. Ges. z. Förd. Naturw. Marb. **1912**, Nr. 2, 11.
1193) Volhard, Lieb. Ann. **242**, 93 (1887).
1194) L. Melsens, C. r. **76**, 92 (1872).
1195) Schulze, J. pr. Chem. [2] **24**, 168, (1881).
1195a) J. Pinnow, Z. Elektroch. **29**, 547 (1923).
1195b) Mees u. Sheppard, Z. Phot. **2**, 5 (1904).
1195c) W. Wardlaw u. F. H. Clews, J. chem. Soc. **117**, 1093 (1920).
1195d) W. Wardlaw u. L. R. Carter, Clews, J. chem. Soc. **117**, 1241 (1920).
1196) J. Meyer, Ber. Dt. chem. Ges. **53**, 77 (1920).
1197) Houben, Ber. Dt. chem. Ges. **52**, 2072 (1920).
1197a) W. Wardlow u. N. D. Sylvester, J. chem. Soc. **123**, 969, 3417 (1923).
1197b) L. M. Stewart u. W. Wardlow, J. chem. Soc. **121**, 1481 (1922).
1198) Berthelot, C. r. **96**, 298 (1883); Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 566 (1883).
1199) W. Schmidt, Z. Chem. **11**, 50 (1868).
1200) H. B. Baker, Mem. Manch. Soc. **53**, Nr. 16 (1909).
1200a) F. Förster u. E. Th. Mommsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **57**, 258 (1924).
1201) G. N. Lewis u. M. Randall, J. Am. Chem. Soc. **40**, 362 (1918).
1202) J. Stingl u. Th. Morawski, J. pr. Chem. [2] **20**, 76 (1879); Ber. Dt. Chem. Ges. **12**, 2018 (1879).
1203) W. Spring, Bull. Ac. Belg. [2] **45**, 5 (1878).
1204) E. Heinze, J. pr. Chem. [2] **99**, 109 (1919).

1205) D. Klein, J. phys. Chem. **15**, 1 (1911).
1206) H. Moissan, Traité de Chim. Min. **1**, 550 (1904).
1207) Divers u. Ogawa, Proc. Chem. Soc. **16**, 38 (1900).
1208) Eilehartl, Chem. News **52**, 183 (1885).
1209) Berthelot, C. r. **96**, 298 (1883); Ber. D. Chem. Ges. **16**, 566 (1883).
1210) A. Scheurer-Kestner, C. r. **114**, 296 (1892).
1211) B. Lepsius, Ber. Dt. Chem. Ges. **23**, 1637 (1890).
1212) Hänisch u. Schröder, Dingl. Pol. J. **258**, 225 (1885).
1213) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] **14**, 289 (1898).
1214) S. M. Losanitsch, Ber. Dt. Chem. Ges. **40**, 4656 (1907).
1215) G. Tomkinson, C. r. **176**, 35 (1922).
1216) W. Schmid, Z. Chem. **11**, 50 (1868).
1217) Dumas, Traité de chim. **1**, 146.
1217a) Péchard, C. R. **130**, 1188 (1900).
1218) Berg, Bull. Soc. chim. [3] **23**, 499 (1900).
1219) J. Volhard, Lieb. Ann. **242**, 93 (1887).
1220) Schiff, Lieb. Ann. **117**, 92 (1861).
1221) G. N. Lewis, M. Randall, F. Russel v. Bichowsky, J. Am. Soc. **40**, 356 (1918).
1221a) O. v. Deines, Lieb. Ann. **440**, 213 (1924).
1222) Guerront, C. r. **85**, 225 (1877).
1223) C. J. Thatcher, Z. phys. Ch. **47**, 659 (1904).
1224) F. Förster u. A. Friessner, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 2515 (1902).
1225) A. Fischer u. G. Delmarcel, Bull. Soc. chim. Belg. **24**, 236 (1910).
1225a) Persoz, Lieb. Ann. **64**, 408 (1867).
1225b) Reinsch, Neues Jahrb. d. Pharm. **16**, 277 (1861).
1225c) R. Fresenius, Z. anal. Chem. **1**, 221 (1862).
1225d) Bödeker, Lieb. Ann. **117**, 193 (1861).
1226) B. Neumann, Z. phys. Chem. **14**, 228 (1894).
1227) W. D. Bancroft, Z. phys. Chem. **10**, 387 (1894).
1228) Loew, Instit. (1873) 67; J. B. **1873**, 164.
1229) J. J. Stas, Unters. über die Ges. d. chem. Prop. Leipz. (1867) 65.
1230) D. Berthelot u. H. Gaudechon, C. r. **150**, 1517 (1910).
1231) Geitner, Lieb. Ann. **124**, 128 (1862).
1232) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] **14**, 289 (1898).
1232a) F. Förster, F. Lange, O. Drossbach u. W. Seidel, Z. anorg. Chem. **128**, 245 (1923).
1232b) Berthier, Ann. chim. phys. [3] **7**, 74 (1843).
1232c) H. Baubigny, C. r. **149**, 735 (1909).
1233) Hartmann, Dingl. Pol. J. **237**, 143 (1880).
1234) J. B. Ferguson, J. Amer. chem. Soc. **40**, 1626 (1918); **41**, 69 (1919).
1235) H. Buff u. A. W. v. Hofmann, Lieb. Ann. **113**, 129 (1860).
1236) H. Devile, Bull. Soc. chim. [2] **3**, 366 (1865).
1237) Berthelot, C. r. **96**, 298 (1883).
1238) R. Bunsen, Lieb. Ann. **86**, 265 (1853).
1239) Volhard, Lieb. Ann. **242**, 93 (1887).
1239a) J. B. Ferguson, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 364 (1917).
1239b) Ruff, Jeroch. Ber. D. Ch. G. **38**, 409 (1905).
1240) Harpf, Flüssiges Schwefeldioxyd (1900).
1240a) G. Schmidt, Wiss. u. Ind. **1**, 8 (1922).
1241) Hartly u. Barrett, J. chem. Soc. **95**, 1178 (1909).
1242) Robart, Bull. d. Assoc. des Chim. de Sucr. et Dest. **31**, 108 (1913); Zbl. (1913) II, 1952.
1243) K. Seubert u. Elten, Z. anorg. Chem. **2**, 434 (1892).
1243a) F. Förster, A. Brosche u. Chr. Norberg-Schulz, Z. phys. Chem. **110**, 435 (1924).
1243b) Rogowicz, Z. Ver. Rübenz.-Ind. (1905) 938.
1244) K. Seubert u. Elten, Z. anorg. Chem. **4**, 44 (1893).
1245) C. Marignac, Arch. phys. nat. **22**, 225; 1853; **52**, 236; 1875; **58**, 226; 1877; Ann. Chim. Phys. [3] **39**, 184; 1853.

1246) Schultz-Sellack, Ber. Dt. Chem. Ges. **3**, 215; 1870; Pogg. Ann. **139**, 480; 1870.
1247) R. Weber, Pogg. Ann. **159**, 313; 1876.
1248) Rebs, Lieb. Ann. **246**, 356; 1888; Ber. Dt. Chem. Ges. **21**, 596; 1888.
1249) G. Oddo, Rend. Acc. Lincei [5] **10**, 207; 1901.
1249a) G. Oddo, Gazz. chim. **31**, II, 158; 1901.
1249b) Berthoud, Helv. chim. Act. **5**, 513 (1922).
1249c) Le Blanc u. C. Rühle, Sächs. Ak. Wiss. (Math. phys. Kl.) **74**, 100 (1922).
1249d) A. Smits, Kon. Ak. van Wetensch. **22**, 349 (1923).
1250) Schenck, Lieb. Ann. **316**, 1; 1901.
1251) Knietsch, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 4106; 1901.
1252) Lichty, J. Amer. chem. Soc. **34**, 1440; 1912.
1253) H. L. Buff, Ann. Pharm. Suppl. **4**, 129; 1866.
1254) Nasini, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 2885; 1882.
1255) F. C. Vogel, Schweiggers J. **4**, 123; 1812.
1256) Bussy, Ann. Chim. Phys. **26**, 411; 1824.
1257) R. Weber, Ber. Dt. Chem. Chs, **19**, 3187; 1886.
1257a) Pellaton, J. chim. phys. **13**, 426 (1915).
1258) Marignac, Lieb. Ann. **88**, 228; 1853.
1259) Fischer, Pogg. Ann. **16**, 119; 1829.
1260) Perman, Proc. Roy. Soc. **48**, 57; 1890.
1261) M. Bodenstein u. G. C. Fink, Z. phys. Chem. **60**, 1; 1907.
1262) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [5] **6**, 171; 1875; C. r. **90**, 1449, 1510; 1880.
1263) Giran, C. r. **157**, 375; 1913.
1264) E. Beckmann, Z. anorg. Chem. **77**, 90; 1912.
1265) Berthelot, C. r. **90**, 842, 1511; 1880; Ann. Chim. Phys. [5] **22**, 431; 1881.
1266) Berthelot, Thermochem. **2**, 91; C. r. **84**, 676; 1877.
1267) Thomsen, Thermochem. Unters. **2**, 254 u. Ber. Dt. Chem. Ges. **5**, 172 u. 1016; 1872.
1268) Berthelot, C. r. **84**, 676; 1877; **90**, 1449, 1510; 1880.
1269) H. Schlundt, J. phys. Chem. **5**, 157 u. 503; 1901; **13**, 669; 1909.
1270) R. Nasini, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 2885; 1882.
1271) C. Cuthbertson u. E. P. Metcalfe, Proc. Roy. Soc [A] **80**, 406; 1908.
1272) Michaelis, Z. Chem. [2] **7**, 151; 1871.
1273) Armstrong, J. pr. Chem. [2] **1**, 244; 1870.
1274) Clausnitzer, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 2012; 1878.
1275) F. C. Vogel, Schweiggers J. **4**, 121; 1812.
1276) Adie, J. Chem. Soc. 1891, 230.
1277) H. Rose, Lieb. Ann. **24**, 140; 1834.
1278) Aymé, J. pr. Chem. [2] **6**, 79, 1835; 1872.
1279) d'Heureuse, Lieb. Ann. **68**, 242; 1848; Pogg. Ann. **75**, 255; 1848.
1280) Geuther, Lieb. Ann. **111**, 177; 1859.
1281) Weber, Pogg. Ann. **123**, 337; 1864.
1282) Reit, J. pr. Chem. **90**, 176; 1863.
1283) Weber, Ber. Dt. Chem. Ges. **19**, 3185; 1886.
1284) Adie, Chem. News **59**, 58; 1889.
1285) Weber, J. pr. Chem. [2] **25**, 218; 1882.
1286) Schultz-Sellack, Ber. Dt. Chem. Ges. **4**, 109; 1871.
1287) Weber, J. pr. Chem. [2] **25**, 224; 1882; Ber. Dt. Chem. Ges. **20**, 87; 1887.
1288) Kämmerer, J. pr. Chem. **83**, 72; 1861.
1289) Briner u. Wroszynski, C. r. **148**, 1518; 1909.
1289a) E. H. Riesenfeld, D.R.P. Nr. 229274.
1289b) Kühne, D.R.P. Nr. 203541; Engl. Pat. 175200 (1908); Franz. Pat. 393461.
1290) A. Coehn u. H. Becker, Z. phys. Chem. **70**, 88; 1910.
1291) Magnus, Pogg. Ann. **24**, 610; 1834.
1292) Döbereiner, Pogg. Ann. **24**, 609; 1834.
1293) Blondeau, C. r. **29**, 405; 1849.
1294) Wöhler u. Mahla, Ann. Chim. Pharm. **81**, 255; 1852.
1295) Cl. Winkler, Dingl. Polyt. J. **218**, 128; 1875.
1296) M. Bodenstein u. Pohl, Z. Elektroch. **11**, 373; 1905.

1297) Knietsch, Verh. d. V. Int. Chem. Kongr. **1903**, 1, 614.
1298) G. Bodländer u. v. Köppen, Z. Elektroch. **9**, 787; 1903.
1299) Lunge u. Reinhard, Z. angew. Chemie **1904**, 1041.
1300) F. W. Küster, Z. anorg. Chem. **42**, 453; 1904.
1301) R. Lucas, Z. Elektroch. **11**, 427; 1905.
1302) M. Bodenstein u. W. Pohl, Z. Elektroch. **11**, 373; 1905.
1303) L. u. P. Wöhler u. W. Plüddemann, Ber. Dt. Chem. **41**, 703; 1903.
1304) G. Keppeler u. J. d'Ans, Z. phys. Chem. **62**, 89; 1908.
1305) M. Bodenstein u. F. Suzuki, Z. Elektroch. **16**, 912; 1910.
1306) L. Wöhler u. M. Grünzweig, Ber. Dt. Chem. Ges. **46**, 1587; 1913.
1307) M. Grünzweig, Diss. Darmstadt. (1913)
1308) W. Reinders u. F. Goudrian, Versl. Amst. **24**, 33; 1915/16.
1309) G. Kraus u. R. Müller v. Berneck, Mitteilung in Lunges Handb. d. Schwefelsäurefabr. II, S. 1345; 1915.
1310) L. Wöhler, Plüddemann u. P. Wöhler, Z. phys. Chem. **62**, 641; 1908
1311) G. Lunge, Z. angew. Chem. **15**, 149; 1902.
1312) Mond, Ramsay u. Shields, Z. phys. Chem. **25**, 685; 1898.
1313) Engler u. Wöhler, Z. anorg. Chem. **29**, 1; 1902.
1314) Wöhler, Z. Elektroch. **11**, 844; 1905.
1315) Wieland, Ber. Dt. Chem. Ges. **45**, 685; 1912.
1316) Russell u. Smith, Z. phys. Chem. **37**, 257; 1901.
1317) Berl, Z. angew. Chem. **18**, 254; 1905; Z. anorg. Chem. **42**, 453; 1904.
1318) M. Bodenstein, Ber. d. V. intern. Kongr. f. angew. Chem. **4**, 574; 1903.
1319) G. Bodländer u. v. Köppen, Z. Elektroch. **9**, 550; 1903.
1320) M. Bodenstein u. C. G. Fink, Z. phys. Chem. **60**, 1, 46; 1907.
1321) Wöhler, Ber. Dt. Chem. Ges. **39**, 3538; 1906.
1322) Berl, Z. anorg. Chem. **44**, 267; 1905.
1323) M. Bodenstein u. Kranendieck, Z. phys. Chem. **80**, 148; 1912.
1324) G. Lunge, Soda-Ind., 3. Aufl. **1**, 951; 1903.
1325) G. Keppeler, Z. angew. Chem. **21**, 532 u. 557; 1908.
1326) Bödeker u. Froschel, Berl. Ak. Ber. 1854, 484; Jahresber. 1854, S. 689.
1327) de Luca u. Panceri, Bull. Socz. Chim. [2] **9**, 400; 1867.
1328) R. Kayser, Rep. d. anal. Chem. 1882 Nr. 5, 65; Nr. 6, 81; Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 1094; 1882.
1329) Hilger, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 352; 1889.
1330) Maly, Monatsh. **1**, 205; 1880.
1331) John, Schweiggers J. **14**, 417, (1815).
1332) Wagemann, Pogg. Ann. **24**, 601; 1832.
1333) Mailfert, C. r. **94**, 1127; 1882.
1334) Bequerel, C. r. **56**, 237; 1863.
1335) A. Coehn u. Becker, Z. phys. Chem. **70**, 88; 1909.
1336) Clément u. Désormes, Ann. Chim. **59**, 329; 1806.
1337) Davy, Berzelius' Lehrb. **1**, 471.
1338) La Prevostaye, Ann. Chim. **73**, 326; 1810.
1339) Gmelin, Handb, 5. Aufl. **1**, 875,
1340) Berzelius, Lehrb. d. Chemie (übersetzt von Wöhler), 4. Aufl. **2**, 12; 1835.
1341) Peligot, Ann. Chim. Phys. [3] **12**, 263; 1844.
1342) Kolb, Études sur la fabr. de l'acide sulfurique S. 22. Lille 1885.
1343) Pelouze u. Frémy, Traité de chim., 2. Aufl. **1**, 398; 1854/56.
1344) Weber, Pogg. Ann. **127**, 543, 1866; **130**, 329; 1867.
1345) Cl. Winkler, Die chem. Vorgänge in d. Gay-Lussacschen Kondens.-App. d. Schwefelsäurefabr. Freiberg 1867.
1346) G. Lunge u. Naef, Chem. News **49**, 13; 1884. Chem. Ind. **7**, 5; 1884.
1347) M. le Blanc, Z. Elektroch. **12**, 541; 1906.
1348) Trautz, Z. phys. Chem. **47**, 513; 1904.
1349) G. Lunge u. Berl, Z. angew. Chem. **1906**, 807, 857, 881.
1349a) Raschig, Zs. angew. Ch. **17**, 1398 (1904); **18**, 281 (1905); **38**, 1001 (1925)
1350) Sorel, Fabr. de l'acide sulf. S. 566.
1351) Raschig, Lieb. Ann. **248**, 135; 1888; **241**, 242; 1887.
1352) Lunge, Ber. Dt. Chem. Ges. **21**, 67 u. 3223; 1888.

1353) Hartmann, Z. angew. Chem. **1911**, 2303.
1353a) G. Lunge, D.R.P. Nr. 24402.
1354) Otto u. Löwe, Dingl. Pol. J. **142**, 205; 1854.
1355) Tod, Ber. Dt. Chem. Ges. **13**, 206; 1880.
1356) Pelouze, Ann. Chim. Phys. (2) **60**, 152 (1835).
1357) Cl. Winkler, Maßanalyse (1898), S. 149.
1358) Domke, Abh. Eich. Kom. **5**, 5 (1904); Auszug daraus: Domke u. Bein, Z. anorg. Ch. **43**, 125 (1905).
1359) W. C. Ferguson, J. Soc. Chem. Ind. **24**, 781 (1905).
1360) H. C. Jones u. Mitarbeiter, Carn.-Inst. Wash. (1907).
1361) Cameron u. Robinson, J. phys. Chem. **14**, 1, 569 (1910).
1362) D. Sidersky, Ann. chim. anal. appl. **21**, 197 (1916).
1363) G. Lunge u. M. Isler, Z. angew. Ch. **3**, 129 (1890).
1364) G. Lunge u. Naef, Chem. Ind. **6**, 37, 129 (1883).
1365) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 82 (1882).
1366) A. Bineau, Ann. Chim. Phys. [3] **24**, 337 (1848).
1367) A. Ure, Schweigg. J. **5**, 444 (1822).
1368) Chr. Langberg, Pogg. Ann. **60**, 56 (1843).
1369) Kolb, Dingl. Pol. J. **209**, 268 (1873); J. B. (1873), 207.
1370) D. Mendelejeff, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **19**, 379 (1886).
1371) G. Lunge, Z. angew. Ch. **3**, 129 (1890); Jahresber. (1890), S. 473.
1372) A. Bineau, Ann. Chim. Phys. [3] **24**, 337 (1848).
1373) U. Pickering, Chem. News **65**, 14 (1892).
1374) Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 1 (1894).
1375) F. Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14 (1894).
1376) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **56**, 185 (1895).
1377) Kremann u. Ehrlich, Wien. Ber. **116**, IIb, 733 (1907).
1378) Marignac, Lieb. Ann. Suppl. VIII, 335 (1872); Arch. sc. phys. **39**, 217 (1870).
1379) Zepernick u. Tammann, Z. phys. Ch. **16**, 659 (1895).
1380) W. Ostwald, J. prakt. Ch. (2) **16**, 385 (1877); Pogg. Ann. Ergzbd. **8**, 154, 1878); Wied. Ann. **2**, 429 (1877).
1381) A. Schulze, Z. anal. Ch. **21**, 167 (1882).
1382) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 69 (1882).
1383) Forch, Wied. Ann. **55**, 100 (1895).
1384) Kremann u. Ehrlich, Wien. Monatsh. **28**, 831 (1907); Wien. Ber. **116** [2b] 733 (1907).
1385) Poiseuille, Ann. chim. phys. [3] **7**, 50 (1843); [3] **21**, 76 (1847).
1386) A. E. Dunstan, J. chem. Soc. **105**, 104, (1914).
1387) Drucker u. Kassel, Z. ph. Ch. **76**, 367 (1911).
1388) Graham, Phil. Trans. Lond. (1849), S. 349.
1389) Bergius, Z. phys. Ch. **72**, 357 (1910).
1390) Pound, Journ. chem. Soc. **99**, 708 (1911).
1391) A. E. Dunstan u. R. W. Wilson, J. chem. Soc. **91**, 83 (1907).
1392) A. E. Dunstan u. R. W. Wilson, J. chem. Soc. **93**, II, 2179 (1908).
1393) J. Wagner, Z. phys. Ch. **5**, 31 (1890).
1394) G. Buchböck, Z. phys. Ch. **34**, 245 (1900).
1395) W. C. Röntgen u. Schneider, Wied. Ann. **29**, 165 (1886).
1396) W. H. Whatmough, Z. phys. Ch. **39**, 163 (1902).
1397) H. Ebeling, Sitzber. Heidelb. Ak. math.-naturw. Kl. Abt. A, 9. Abh. (1915).
1398) E. C. Linebarger, J. Amer. Chem. Soc. **22**, 5 (1900).
1399) L. Grunmach, Abh. Norm. Eich. Kom. **3**, 103 (1902).
1400) De Heen, Bull. Ac. Belg. [3] **23**, 235 (1892).
1401) A. Christow, Z. phys. Ch. **55**, 622 (1906).
1402) Morgan u. Bole, J. Amer. chem. Soc. **35**, 1750 (1913).
1403) Morgan u. Davis, J. Amer. chem. Soc. **38**, 555 (1916).
1404) G. Meyer, Wied. Ann. **56**, 699 (1895).
1405) Lenkewitz, Diss. Münster (1904).
1406) G. Meyer, Phys. Z. **22**, 76 (1921).
1407) J. D. R. Scheffer, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **15**, 788 (1882); **16**, 1903 (1883); Z. phys. Ch. **2**, 390 (1888).

1408) Sv. Arrhenius, Z. phys. Ch. **10**, 51 (1892).
1409) G. Thovert, C. r. **134**, 594 (1902), Ann. phys. chim. (7) **26** 366 (1902).
1410) Wiener, Wied. Ann. **49**, 105 (1893).
1411) Pfaundler u. Pölt, Z. f. Chem. **6**, 66, (1870).
1412) Fordos u. Gélis, J. Pharm. **27**, 73 (1841).
1413) Ditte, Ann. chim. phys. (6) **19**, 68 (1890).
1414) M. Bodenstein u. H. Katayama, Z. phys. Ch. **69**, 26 (1909).
1415) Ladenburg, Ber. D. phys. Ges. **4**, 20 (1906).
1416) Regnault, Ann. chim. phys. (3) **15**, 179 (1845).
1417) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **27**, 532 (1886).
1418) Sorel, Z. angew. Ch. (1889), S. 272.
1419) B. C. Burt, J. Chem. Soc. **85**, 1339 (1904).
1420) Tate, Phil. Mag. [4] **26**, 502 (1863).
1421) Metzner, Ann. chim. phys. [7] **15**, 222 (1898).
1422) Briggs, J. Soc. chem. Ind. **22**, 1275 (1903).
1423) Brönsted, Z. phys. Ch. **68**, 707 (1910).
1424) Hartung, Trans. Far. Soc. **15**, 150 (1920).
1425) Dieterici, Wied. Ann. **42**, 513 (1891); **50**, 47 (1893); **62**, 616 (1897), **67**, 865 (1899).
1426) Smits, Arch. Néerl. (2) **1**, 97 (1898); Z. phys. Ch. **39**, 398 (1902).
1427) Tammann, Mém. de l'Acad. Petersb. (7) **35**, (1887).
1428) Hacker, Ann. Phys. (4) **39**, 1342 (1912).
1428a) Thomas u. Ramsay, J. chem. Soc. **123**, 3256 (1923).
1429) Ssaposchnikow, J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 518 (1903); **36**, 669 (1904).
1429a) Marignac, J. prakt. Ch. **59**, 45 (1854).
1430) G. Lunge, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **11**, 370 (1878).
1431) Pickering, Z. phys. Ch. **7**, 392, 397 (1891).
1432) Loomis, Wied. Ann. **51**, 510 (1894).
1433) M. Wildermann, Z. phys. Ch. **15**, 348 (1894); **19**, 241 (1896).
1434) H. Hausrath, Ann. Phys. (4) **9**, 547 (1902).
1435) T. S. Price, J. chem. Soc. **91**, 533 (1907).
1436) H. C. Jones u. Getmann, Amer. chem. J. **28**, 291 (1902).
1437) K. Drucker, Z. phys. Ch. **96**, 396 (1920).
1438) Bedford, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 459 (1910).
1439) W. A. Roth u. W. Knothe, Landolt-Börnstein, V. Aufl., S. 1443 (1923).
1440) Pickering, Ann. Chim. Phys. [3] **24**, 337 (1848).
1441) Marignac, Lieb. Ann. Suppl. VIII, 335.
1442) Cattaneo, Nuovo. Cim. (3) **26**, 50 (1889).
1443) Biron, J. russ. phys.-chem. Ges. **31**, 190 (1899).
1444) Pfaundler, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **3**, 798 (1870).
1445) Pfaundler, J. prakt. Ch. **101**, 507 (1867).
1446) Marignac, Ann. Chim. Phys. [5] **8**, 410 (1876).
1447) Sp. U. Pickering, Proc. Roy. Soc. **49**, 11 (1890/91).
1448) Schlesinger, Phys. Z. **10**, 210 (1909).
1449) J. Thomsen, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **3**, 718 (1870).
1450) Bode, Z. angew. Ch. (1889), S. 244.
1451) Mathias, J. Ber. (1888), S. 312.
1452) Burch und Dodgson, Chem. News **69**, 225 (1894).
1453) J. Thomsen, Thermoch. Unters. **2**, 255.
1454) Berthelot, Thermochimie **2**, 92 (1897).
1455) Berthelot, Thermochimie **2**, 92 (1897); C. r. **78**, 716 (1874); Ber. D. Chem. Ges. **7**, 482 (1874).
1456) Pickering, Phil. Mag. [5] **39**, 510 (1895).
1457) Berthelot, Ann. p. l'an 1877 publ. par le Bureau des Long., S. 395.
1458) Berthelot, C. r. **84**, 676 (1877).
1459) Berthelot, C. r. **78**, 716 (1874); Ber. D. Chem. Ges. **7**, 482 (1874).
1460) Pickering, Proc. Roy. Soc. Lond. **49**, 18 (1890/91).
1461) J. N. Brönsted, Z. phys. Ch. **68**, 693 (1910).
1462) Hantzsch, Z. phys. Ch. **61**, 262 (1908).
1463) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 74 (1875).

1464) Oddo u. Scandola, Z. phys. Ch. **62**, 243 (1908); **66**, 138 (1909).
1465) Hammerl, Wien. Ak. Ber. (2) **72**, 11 (1875).
1466) G. Dupont, Bull. Soc. chim. (4) **9**, 219 (1911).
1467) Lespieau, Bull. Soc. chim. **11**, 74 (1894).
1468) Beckmann, Z. ph. Ch. **53**, 129 (1905).
1469) Person, Pogg. Ann. **70**, 310, 386 (1847).
1470) Favre u. Quaillard, C. r. **50**, 1150 (1860).
1471) J. Thomsen, Thermoch. Unters. **3**, 44 ff. (1883).
1472) Pfaundler, Wien. Ber. (IIA) **71**, 155 (1875).
1473) Pickering, J. Chem. Soc. **57**, 94 (1890).
1474) Brönsted, Z. phys. Ch. **68**, 694 (1909).
1474a) J. Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. III, S. 34.
1475) H. v. Steinwehr, Z. phys. Ch. **38**, 185 (1901).
1476) Rümelin, Z. phys. Ch. **58**, 449 (1907).
1477) Rousseau u. Tite, C. r. **113**, 191 (1891).
1478) Howard, J. Soc. Chem. Ind. (1910), S. 3.
1479) W. Nernst, Wied. Ann. **53**, 57 (1894).
1480) J. Thomsen, Termok. Unders., Kjobenhavn (1905), S. 139.
1481) C. Hacker, Ann. Phys. (IV) **39**, 1338 (1912).
1482) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **104**, 612 (1858); Ges. Abh., S. 492.
1483) Pfaundler, Wien. Ber. (2) **71**, 509 (1875).
1484) Kremann u. Hofmeister, Wien. Ber. **117** [2b], 739 (1908).
1485) Beetz, Wied. Ann. **7**, 435 (1879).
1486) H. F. Weber, Ber. Berl. Ak. (1885), S. 809.
1487) C. Chree, Proc. Roy. Soc. **43**, 30 (1887/88).
1488) G. Jäger, Ber. Wien. Ak. [2a] **99**, 245 (1890); Exners Rep. **27**, 42 (1891).
1489) J. Thomsen, Thermoch. Unters., Leipzig (1882), Bd. 1, S. 313; Termokem. Res., S. 71.
1490) Petersen, Z. phys. Ch. **11**, 174 (1893).
1491) P. Th. Muller u. E. Bauer, J. chim. phys. **2**, 457 (1904).
1492) A. A. Noyes, Carn. Inst. of Washington, Publ. Nr. 63 (1907).
1493) J. Thomsen, Thermoch. Unters. **1**, 313f.
1494) Berthelot, Ann. chim. phys. (6) **1**, 97 (1884).
1495) Berthelot, Ann. chim. phys. (4) **29**, 440, 448 (1873); (4) **30**, 422 (1873).
1496) Berthelot, Thermochimie **2**, 261 (1897); Ann. chim. phys. (5) **29**, 305 (1883).
1497) Berthelot, Ann. chim. phys. (5) **4**, 189 (1875).
1498) Varet, Ann. chim. phys. (7) **8**, 102 (1896).
1499) Berthelot, Thermoch. **2**, 282 (1897); Ann. chim. phys. (6) **1**, 94 (1884).
1500) Aloy, C. r. **122**, 1541 (1896).
1501) Mathers u. Germann, J. ph. Ch. **15**, 73 (1911).
1502) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **159**, 233 (1876).
1503) W. Kohlrausch, Wied. Ann. **17**, 69 (1882).
1504) Loomis, Wied. Ann. **60**, 547 (1897).
1505) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 204 (1885).
1506) Sv. Arrhenius, Bih. K. Sv. Vet. Ak., H. 8, Nr. 13 (1884).
1507) A. A. Noyes u. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. **32**, 1133 (1910).
1508) Hunt, J. Amer. Chem. Soc. **33**, 795 (1911).
1509) Wetham, Proc. Roy. Soc. **66**, 192 (1900).
1510) Grotrian, Pogg. Ann. **151**, 378 (1874).
1511) Kunz, Z. phys. Ch. **42**, 591 (1903).
1512) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99**, 184 (1856).
1513) W. Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 400 (1859).
1514) Bein, Wied. Ann. **46**, 29 (1912); Z. phys. Ch. **27**, 1 (1898); **28**, 439 (1898).
1515) W. Stark, Z. phys. Ch. **29**, 385 (1899).
1516) O. F. Tower, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 1039 (1904).
1517) H. Jahn (u. Huybrechts), Z. phys. Ch. **58**, 641 (1907).
1518) Knothe, Diss. Greifswald (1910).
1519) D. Mc. Intosh, J. phys. Ch. **2**, 273, 496 (1898).
1520) A. Kendrick, Z. Elch. **7**, 52 (1900).
1521) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1 (1879); **26**, 161 (1885).

1522) F. Kohlrausch, Z. Elch. **14**, 129 (1908).
1523) G. A. Hulett, Z. phys. Ch. **42**, 581 (1903).
1524) F. Kohlrausch, Ges. Abh. II, S. 1199.
1525) A. A. Noyes u. Falk, Amer. chem. Soc. **34**, 479 (1912).
1526) B. D. Steele, R. B. Denison, Journ. chem. Soc. **81**, 456 (1902).
1527) O. Masson, Z. phys. Ch. **29**, 523 (1899).
1528) H. Euler, Z. phys. Ch. **25**, 538 (1898).
1529) Hantzsch, Z. phys. Ch. **61**, 293 (1908).
1529a) Oddo u. Scandola, Z. phys. Ch. **62**, 243 (1908); **66**, 138 (1909); Gazz. chim. it. **39**, II, 1 u. 44 (1909); **48**, II, 163 (1918).
1530) Bergius, Z. phys. Ch. **72**, 336 (1910).
1530a) Oddo u. Casalino, Gazz. chim. it. **47**, II, 200 u. 232 (1917); Oddo, ebenda **48**, I, 17 (1918).
1530b) E. Beckmann, Z. phys. Chem. **53**, 129 (1905).
1531) P. Walden, Z. phys. Ch. **46**, 181 (1903).
1532) Dewar u. Fleming, Proc. Roy. Soc. **62**, 250 (1897).
1533) Weber, Arch. phys. nat. [3] **29**, 571 (1893).
1534) M. Le Blanc, Z. phys. Ch. **4**, 553 (1889).
1535) Cheneveau, C. r. **139**, 1485 (1904).
1536) B. Wagner, Tab. z. Eintauchrefraktometer, Sondershausen (1907).
1537) Hess, Wien. Anz. (1905), S. 312; Wien. Ber. **114**, 1231 (1905).
1538) Gladstone u. Hibbert, J. Chem. Soc. **67**, 1838 (1895).
1539) Gladstone, Phil. Mag. [4] **36**, 311 (1868).
1540) van der Willigen, Arch. néerl. sc. nat. **3**, 122 (1868); Arch. Mus. Tayler **1**, 74 u. 161 (1868).
1541) Handl u. Weiß, Ber. Wien. Ak. (1858), S. 30.
1542) F. Kohlrausch u. Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 14 (1894).
1543) Fery, C. r. **115**, 1309 (1892).
1544) Becquerel, Ann. Chim. Phys. [5] **12**, 5 (1877).
1545) Veley u. Manley, Proc. Roy. Soc. Lond. **76**, 469 (1905).
1546) Dinkhauser, Wien. Anz. **42**, 143 (1905); Wien. Ber. **114** [2a], 1001 (1905).
1546a) Dieterici, Ann. Phys. (4) **67**, 337 (1922); **70**, 561 (1923).
1547) Becquerel, Ann. chim. phys. [5] **12**, 5 (1877).
1548) Wachsmuth, Wied. Ann. **44**, 377 (1891).
1549) Perkin, J. chem. Soc. **63**, 57 (1893).
1550) Walker, Phil. Mag. **32**, 355 (1891).
1551) J. Forchheimer, Z. phys. Ch. **34**, 27 (1900).
1552) L. Pfaundler u. Schnegg, Wien. Ber. **71** [2b], 351 (1875).
1553) Pickering, J. chem. Soc. **57**, 331 (1890).
1554) Thilo, Chem. Ztg. **16**, II, 1688 (1892).
1555) Rüdorff, Pogg. Ann. **116**, 66 (1862).
1556) Biron, J. russ. **31**, 517 (1899).
1557) Marignac, Ann. chim. phys. (3) **39**, 184 (1853); ferner: Pickering, Proc. Roy. Soc. **49**, 25 (1890/91).
1558) Giran, C. r. **157**, 221 (1913).
1559) Pictet, C. r. **119**, 645 (1894).
1560) Hantzsch, Z. phys. Ch. **61**, 257 (1907).
1561) Lichty, J. Amer. chem. Soc. **30**, 1834 (1908).
1562) Brönsted, Z. phys. Ch. **68**, 693 (1910).
1563) Lespieau, Bull. Soc. chim. (3) **11**, 71 (1894).
1564) Konowaloff, J. russ. phys. Ges. **30**, 353 (1898).
1565) Pawlow, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **17**, 302 (1884).
1566) Geffcken, Z. phys. Ch. **49**, 257 (1904).
1567) Christoff, Z. phys. Ch. **55**, 622 (1906).
1568) Chr. Bohr, Z. phys. Ch. **71**, 47 (1910).
1569) Setschenow, Mém. Pet. Ak. **22**, 202, 1876.
1570) J. Mai, Ber. D. Chem. Ges. **41**, 3897 (1908).
1571) O. E. Tower, Z. anorg. Ch. **50**, 382 (1906).
1572) Lubarsch, Ref. Fortschr. Phys. **42**, I, 547 (1886).
1573) G. Lunge, Ber. D. Chem. Ges. **18**, 1393 (1885).

1574) Raschig, Z. angew. Ch. **18**, 1290, 1323 (1905).
1575) Manchot, Z. angew. Ch. **23**, 2113 (1910).
1576) Dunn, Chem. News **45**, 271 (1882).
1577) Kolb, Bull. Soc. ind. Mulh. **42**, 221 (1872).
1578) Miles u. Fenton, J. chem. Soc. **117**, 59 (1920).
1579) Billitzer, Z. ph. Ch. **40**, 535 (1902).
1580) Mc. Lauchlan, Z. phys. Ch. **44**, 600 (1903).
1581) Mailfert, C. r. **119**, 951 (1894).
1582) Rothmund, Nernst-Festschr. (1912), S. 391.
1583) Coppadoro, Gazz. chim. **39**, II, 616 (1909).
1584) R. W. Boyle, Bull. of the Macd. Phys. Build., Mc Gill Univ. Nr. 1, (1910).
1585) v. Hevesy, Phys. Z. **12**, 1214 (1911).
1586) Andrews, Amer. Chem. Ind. **18**, 251 (1896).
1587) Marsh, Chem. News **61**, 2 (1890), J. B. (1890), S. 2193.
1588) Hughes, Phil. Mag. [5] **33**, 471 (1892).
1589) Pictet, C. r. **115**, 816 (1892).
1590) Berthelot, C. r. **125**, 743 (1897).
1591) Warner, Chem. News **28**, 13 (1873).
1592) Cooke, Chem. News **58**, 103 (1888).
1593) J. Milbauer, Z. phys. Ch. **57**, 649 (1907).
1593a) Ipatiew u. Starynkewitsch, Ber. D. Chem. Ges. **56**, 1663 (1923).
1594) Vila, C. r. **179**, 1163 (1924).
1594a) Berthelot, Ann. chim. phys. (7) **14**, 176 (1898).
1594b) G. Lunge u. Schmid, Z. angew. Ch. (1892), S. 642 u. 663.
1594c) G. Lunge, Chem. Ind. (1886), S. 47.
1595) van Deventer, Chem. Weekbl. **2**, 137 (1905).
1595a) J. Milbauer, Chem. Ztg. **42**, 313 (1918).
1596) v. d. Plaats, Ber. D. Chem. Ges. **10**, 1507 (1877).
1596a) G. Lunge, Ber. D. Chem. Ges. **18**, 139 (1885); **19**, 111 (1886).
1597) G. Lunge u. Weintraub, Z. angew. Chem. (1899), S. 393.
1598) H. Rose, Pogg. Ann. **24**, 139 (1834).
1599) Hilger, Lieb. Ann. **171**, 211 (1874).
1599a) F. R. Bichowsky, J. Am. Chem. Soc. **44**, 116 (1922).
1600) Rogers, J. chem. Soc. Lond. (1926), S. 254.
1601) Geuther, Lieb. Ann. **109**, 129 (1859).
1602) Gladstone u. Tribe, Ber. D. Chem. Ges. **12**, 389 (1879).
1603) Berthelot, C. r. **86**, 20, 71, 277 (1878); **90**, 269, 331 (1880); **112**, 1481 (1891).
1604) v. Baeyer u. Villiger, Ber. D. Chem. Ges. **34**, 853 (1901).
1604a) H. Hoffmann, Z. Elch. **27**, 442 (1921).
1605) Jellinek, Z. phys. Ch. **76**, 257 (1914).
1606) Drucker, Z. phys. Ch. **96**, 382 (1920).
1607) A. A. Noyes, Carn. Inst. Publ. **63**, 274 (1907).
1608) Luther, Z. Elch. **13**, 296 (1907).
1609) A. A. Noyes u. Stewart, J. Amer. chem. Soc. **32**, 1160 (1910).
1610) J. E. Enklaar, Chem. Weekbl. **8**, 824 (1911); **9**, 28 (1912).
1610a) J. M. Kolthoff, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43**, 207, 216 (1924).
1611) Langberg, Pogg. Ann. **60**, 56 (1843).
1612) Mendelejeff. Z. phys. Chem. **1**, 275 (1887); Ber. D. Chem. Ges. **19**, 380 (1886).
1613) Pickering, J. Chem. Soc. **57**, 63, 127, 331 (1890).
1614) Pickering, Chem. News **65**, 14 (1892).
1615) Bineau, Ann. Chim. Phys. (3) **24**, 337 (1848).
1616) H. C. Jones u. Getman, Z. phys. Ch. **46**, 272 (1904); **49**, 428 (1904).
1617) H. C. Jones, Z. phys. Ch. **13**, 419 (1894).
1618) H. C. Jones, Z. phys. Ch. **55**, 385 (1906).
1619) H. C. Jones u. Chambers, Amer. chem. Journ. **23**, 89 (1900); Jones u. Frazer, ib. **23**, 512 (1900); u. Getman, ib. **27**, 433 (1902); **31**, 303 (1904); **32**, 308 (1904); Z. ph. Chem. **46**, 244 (1903); **49**, 385 (1904); Phys. Rev. **18**, 146 (1904); Ber. D. Chem. Ges. **37**, 1511 (1904); u. Bassett, Amer. chem. Journ. **33**, 534 (1905); Jones, J. de chim. phys. **3**, 455 (1905); Z. ph. Ch. **52**, 231 (1905); Amer. chem. Journ. **34**, 290 (1902).
1620) W. Brassert, Monatsh. f. Ch. **31**, 195 (1910).

1621) Drechsel, J. prakt. Ch. [2] **4**, 20 (1871).
1622) Divers, J. chem. Soc. **47**, 218 (1885).
1623) Drucker, Z. anorg. Ch. **28**, 362 (1901).
1624) Hulett u. Allen, J. Amer. chem. Soc. **24**, 667 (1902).
1625) F. Kohlrausch, Z. phys. Ch. **64**, 129 (1908).
1626) Böttger, Z. phys. Ch. **46**, 604 (1903).
1627) F. Kohlrausch u. Rose, Z. phys. Ch. **12**, 243 (1893).
1628) Raschig, Z. angew. Ch. **19**, 331 (1906); **16**, 818 (1903).
1629) G. Marchal, J. chim. phys. **22**, 325 (1925).
1630) Wöhler u. Plüddemann, Ber. D. C hem. Ges. **41**, 703 (1908); Z. Elch. **16**, 912 (1910).
1631) Bodenstein u. Suzuki, Z. Elch. **16**, 912 (1910).
1632) Grünzweig, Diss. Darmstadt (1913).
1633) Reinders u. Goudriaan, Versl. Amst. **24**, 33 (1915/16).
1634) D'Ans u. Mitarbeiter, Z. anorg. Ch. **49**, 356 (1906); **53**, 419 (1907); **61**, 91 (1909), **63**, 225 (1909); **65**, 228 u. 231 (1909); **80**, 235 (1913).
1635) Posnjak u. Merwin, J. Amer. chem. Soc. **44**, 1965 (1922).
1635a) Clément u. D'ésormes, Ann. chim. (1) **59**, 329; 1806.
1635b) Davy, Elemente **1**, 249; 1800.
1635c) Weber, J. pr. Chem. **85**, 423; 1862.
1635d) Weber, Pogg. Ann. **123**, 333; 1864.
1635e) Michaelis, Schumann, Ber. **7**, 1075; 1874.
1635f) Tilden, J. chem. soc. **27**, 630; 1874.
1636a) Lunge, Handb. d. Soda-Ind. (2. Aufl.), **1**, 134, 558; 1893.
1636b) Lunge, Ber. D. chem. Ges. **12**, 1058; 1879.
1636c) Lunge, Berl, Zeitschr. angew. Chem. **19**, 807, 857, 881; 1906.
1636d) Raschig, Zeitschr. angew. Chem. **18**, 1302; 1905 u. **38**, 1001; 1925.
1636e) Biehringer, Borsum, Ber. D. chem. Ges. **49**, 1402; 1916.
1636f) Streiff, Ber. D. chem Ges. **5**, 285; 1872.
1636g) Schorlemmer, Ber. D. chem. Ges. **5**, 379; 1872.
1636h) Berl, Zeitschr. angew. Chem. **23**, 2252; 1910.
1637) Lunge, Weintraub, Zeitschr. angew. Chem. **12**, 393 u. 417; 1899.
1637a) Winkler, Zeitschr. Chem. **1869**, 655.
1637b) Doebereiner, Schweigg. J. **8**, 239; 1812.
1637c) Rose, Pogg. Ann. **50**, 161; 1840.
1638) Gaultier de Claubry, Ann. chim. phys. (2) **45**, 284; 1830.
1638a) Rose, Pogg. Ann. **47**, 605; 1839.
1638b) Brüning, Lieb. Ann. **98**, 377; 1856.
1639) Müller, Lieb. Ann. **122**, 1; 1862.
1639a) Lunge, Zeitschr. angew. Chem. **1**, 661; 1888 u. **3**, 447; 1890.
1640) Gay-Lussac, Ann. chim phys. (2) **1**, 364; 1816.
1640a) Sabatier, Bull. soc. chim. (3) **17**, 787; 1897.
1641) Lunge, Ber. D. chem. Ges. **18**, 1384; 1885.
1641a) Girard, Pabst, Bull. soc. chim. (2) **30**, 531; 1878.
1642) Weltzien, Lieb. Ann. **105**, 213; 1860.
1642a) Lunge, Dingl. polyt. J. **233**, 240; 1879.
1643) Lunge, Rukoff, Zeitschr. angew. Chem. **3**, 195; 1890.
1644) Berthelot, C. r. **86**, 20, 71, 277; 1878; **90**, 269, 331; 1880; **112**, 1481; 1891. Ann. Chim. Phys. [6] **26**, 526; 1892.
1645) Hugh Marshall, J. chem. Soc. **59**, 771; 1891.
1646) M. Traube, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 1518; 1889; **24**, 1764; 1891; **25**, 95; 1892. **26**, 1481; 1893.
1647) Caro, Z. angew. Chem. **11**, 845; 1898.
1648) Elbs, Schönherr, Z. Elektroch. **1**, 417, 468; 1893/94.
1649) Elbs, Schönherr, Z. Elektroch. **2**, 245; 1895.
1650) Ver. Chem. Werke, D.R.P. 155805, 170311, 172508, 205067, 205068, 205069 (1909).
1651) Badische Anilin- u. Soda-Fabrik D.R.P. 105857; 1898 u. Zusatz-Patent 110249.
1652) v. Baeyer u. Villiger, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 853; 1901; J. d'Ans, Z. Elektroch. **17**, 849; 1911.
1653) v. Baeyer u. Villiger, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 124; 1900.

1654) Armstrong u. Lowry, Chem. News **85**, 193; 1902; Price, Proc. chem. Soc. **19**, 107; 1903; **20**, 187; 1904; Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 291; 1902.
1655) Mugdan, Z. Elektroch. **9**, 719, 980; 1903.
1656) Willstätter u. Hauenstein, Ber. Dt. Chem. Ges. **42**, 1839; 1909; H. Ahrle, J. pr. Chem. [2] **79**, 129; 1909. Schmidlin u. Massini, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 1162; 1910.
1657) Armstrong u. Robertson, Proc. Roy. Soc. **59**, 102; 1897.
1658) Bach, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 1506, 3111; 1900; **34**, 1520; 1901; **34**, 3853; 1901.
1658a) Bamberger, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 1959; 1900.
1658b) v. Baeyer u. Villiger, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 2488; 1900.
1658c) J. d'Ans u. W. Friederich, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 1880; 1910. Z. anorg. Chem. **73**, 325; 1912.
1658d) Wedekind, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 2267; 1902; Bull. Soc. chim. [3], **27**, 712; 1902.
1658e) Price, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 292; 1902.
1658f) Price u. Friend, Proc. chem. Soc. **20**, 187; 1904. J. chem. Soc. **85**, 1526; 1904.
1659) Berthelot, Compt. rend. de l'Acad. franç. **86**, 20 u. 277 (1878).
1660) Berthelot, Ann. de chim. et phys. [5] **14**, 345 (1878). — Compt. rend. de l'Acad. franç. **90**, 269 u. 331 (1880); **112**, 1418 (1891).
1661) Meyer, Bailleul, Henkel, Ber. D. chem. Ges. **55**, 2923 (1922).
1662) Darrieus, Schoop, Zt. f. Elektrochem. **1**, 293 (1895).
1663) Dolezalek, Theorie des Bleiakkumulators, Halle 1901 (Knapp).
1664) D'Ans, Friederich, Ber. D. chem. Ges. **43**, 1880 (1910). — Zt. f. anorg. Chem. **73**, 325 (1912).
1665) Haber, Zt. f. Elektrochem. **20**, 485 (1914).
1666a) Richarz, Wiedem. Ann. **24**, 183 (1885); **31**, 912 (1887).
1666b) Müller, Schelihaas, Zt. f. Elektrochem. **13**, 268 (1907).
1667a) Elbs, Schönherr, Zt. f. Elektrochem. **1**, 417, 468 (1895); **2**, 247, 18 (1896).
1667b) Levi, Zt. f. Elektrochem. **9**, 427 (1903).
1667c) Bültemann, Dissert. Dresden 1905.
1667d) v. Ferber, Dissert. Dresden 1913.
1667e) Anders, Dissert. Dresden 1913.
1668) Schmidlin, Massini, Ber. D. chem. Ges. **43**, 1162 (1910).
1668a) Essin, Zt. f. Elektrochem. **32**, 267; 1926.
1669) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. [2] **48**, 185 (1893).
1670) Müller, Friedberger, Zt. f. Elektrochem. **8**, 230 (1902).
1670a) Müller, Zt. f. Elektrochem. **10**, 776 (1904.
1671) Richarz, Ber. D. chem. Ges. **21**, 1673 (1888).
1672) Friessner, Zt. f. Elektrochem. **10**, 287 (1904).
1673a) Foster, Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 934 (1899).
1673b) Cons. f. elektrochem. Ind. und E. Müller, D.R.P. 172508 (1904).
1673c) Marshall, Chem. News **83**, 76 (1901).
1673d) Dakin, Journ. Chem. Soc. Ind. **21**, 848 (1902).
1674) Berthelot, Thermochemie, Bd. I, 94 und Ann. de chim. et phys. [6] **26**, 549 (1892). — Compt. rend. de l'Akad. franç. **114**, 875 (1892).
1675) Giran, Compt. rend. de l'Akad. franç. **140**, 1704 (1905).
1676) Elbs, Zt. f. angew. Chem. **10**, 195 (1897).
1677a) Palme, Zt. f. anorg. allgem. Chem. **112**, 97 (1920).
1677b) Friend, Journ. Chem. Soc. **89**, 1092 (1906).
1677c) Price, Ber. D. chem. Ges. **35**, 291 (1902).
1677d) Mugdan, Zt. f. Elektrochem. **9**, 719 (1903).
1678a) Green und Masson, Journ. Chem. Soc. **97**, 2083 (1910).
1678b) Levi, Migliorini, Gazz. chim. ital. **36**, II, 599 (1906).
1678c) Tarugi, Gazz. chim. **32**, II, 383 (1902).
1679a) Turrentine, Journ. phys. Chem. **11**, 623 (1907).
1679b) Namias, L'Orosi, **23**, 218 (1900).
1680) Levi, Migliorini, Ercolini, Gazz. chim. **38**, I, 583 (1908).
1681a) Dittrich, Bollenbach, Ber. D. chem. Ces. **38**, 747 (1905).
1681b) v. Knorre, Zt. f. angew. Chem. **10**, 719 (1897).
1681c) Federlin, Zt. f. phys. Chem. **41**, 565 (1902).

1682) Loewenherz, Chem. Ztg. 1892, 838. — Zt. f. phys. Chem. **18**, 70 (1895).
1683) Bredig, Zt. f. phys. Chem. **12**, 230 (1893).
1684) Möller, Zt. f. phys. Chem. **12**, 555 (1893).
1685) Le Blanc, Eckardt, Zt. f. Elektrochem. **5**, 355 (1899).
1686) Kempf, Ber. D. chem. Ges. **38**, 3965 (1905).
1687) Knecht, Hibbert, Ber. D. chem. Ges. **38**, 3325 (1905).
1687a) Fichter, Humpert, Helv. chim. act. **9**, 467, 521, 602; 1926.
1688) Baumann, Thesmar u. Frosshard, Revue Gén. des matières colorantes **8**, 353; 1904; Bull. soc. ind. Mulh. **74**, 348; 1904.
1689) Reinking, Dehnel u. Labhardt, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1069; 1905.
1690) A. Bernthsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1048; 1905.
1691) K. A. Hofmann, Lehrbuch d. anorg. Experimentalchemie. (2. Aufl.) 167.
1692) M. Bazlen, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1057; 1905.
1693) A. Binz, Ber. Dt. Chem. Ges. **40**, 3855; 1907; **41**, 3381; 1908; **42**, 381; 1909; A. Binz u. H. Bertram, Z. angew. Chem. **18**, 168; 1905; M. Bazlen, Ber. Dt. Chem. Ges. **42**, 4634; 1909; J. E. Orlow, „Formaldehyd". Leipzig, J. A. Barth, 1909; M. Bazlen u. A. Bernthsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 501; 1910.
1694) E. Fromm, A. Roesicke u. O. Gaupp, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 3397; 1908.
1695) Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik u. Farbwerke vorm. Meister Lucius u. Brüning, D.R.P. 224863; 1910; Chem. Zentr. 1910, II, 698; als Zusatz zum Patent: 167807. Chem. Zentr. 1906, I, 422. — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik D.R.P. 222195; 1910; Chem. Zentr. 1910, II, 48.
1695a) Vogel, Partington, Journ. chem. Soc. **127**, 1514; 1925.
1696) Schönbein, Verhandl. d. Basler Naturf. Ges. II, 15; 1858; Sitzungsber. Wiener Akad. 1883, 1854; J. pr. Chem. **61**, 193; 1852.
1697) P. Schützenberger, C. r. **69**, 196; 1869; Bull. Soc. chim. [2], **12**, 121; 1869; [2] **19**, 152; 1873; [2] **20**, 145; 1873; Ann. Chim. Phys. [4] **20**, 351; 1870; C. r. **92**, 875; 1881; **93**, 151; 1881; Ber. Dt. Chem. Ges. **14**, 1199, 2228; 1881; P. Schützenberger u. Risler, Bull. Soc. chim. [2] **20**, 145; 1873.
1697a) Schützenberger u. Risler, Bull. Soc. chim. [2] **19**, 152—156 [1873]; **20**, 145—159 [1873]; Tiemann u. Preusse, Ber. D. Ch. G. **12**, 1768—1789 [1879]; König u. Krauch, Z. anal. Chem. **19**, 259—282 [1880].
1697b) Knecht, Hibbert, Ber. Dt. chem. Ges. **36**, 1549; 1903.
1697c) Bernthsen, Drews, Ber. Dt. chem. Ges. **13**, 2283 [1880].
1697d) Seyewetz, Bloch, Bull. soc. chim. [3] **35**, 293; 1906.
1698) A. Bernthsen u. M. Bazlen, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 126; 1900; A. Bernthsen, Lieb. Ann. **208**, 142; 1881; **211**, 285; 1882; Ber. Dt. chem. Ges. **13**, 2277; 1880; **14**, 438; 1881, C. r. **93**, 74, 412; 1881; Bernthsen u. Drews, Ber. Dt. chem. Ges. **13**, 2283; 1880.
1699) Nabl, Wien. Monatshefte Chem. **20**, 679; 1899.
1700) Dixon, Phil. Mag. [5] **21**, 127; 1886.
1701) Großmann, J. Soc. chem. Ind. **17**, 1109; 1898; **18**, 452; 1899.
1702) Prudhomme, Bull. Soc. Mulh. **70**, 216; 1889; Révue Générale des Matières Colorantes **9**, 1; 1905; Bull. Soc. [3] **33**, 129; 1905.
1703) Baumann, Thesmar u. Frosshard, Revue Générale des Matières Colorantes **8**, 353; 1904; Bull. Soc. Mulh. **74**, 348; 1903.
1704) J. Meyer, Z. anorg. Chem. **34**, 43, 1903; Habilitationschrift Breslau, 1903.
1705) Moissan, C. r. **135**, 647; 1902.
1706) Roscoe u. Schorlemmer, Lehrb. d. Chem., Braunschweig, 1877 bis 1879.
1707) v. Wagner, Dingl. pol. J. **225**, 383; 1877.
1708) Guerout, C. r. **85**, 225; 1877; Englert u. Becker, Dingl. pol. J. **262**, 186; 1886.
1709) C. Engler, Briefl. Mitteilung an J. Meyer.
1710) Binz, Ber. Dt. Chem Ges. **37**, 3549; 1904.
1711) Bazlen, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1067; 1905.
1712) Lottermoser, J. pr. Chem. [2] **59**, 489; 1899.
1713) Orloff, J. Russ. phys.-chem. Ges. **36**, 1311; 1904. Chem. Zentralbl. **1905**. I, 692.
1714) Brunck, Lieb. Ann. **327**, 240; 1903.
1715) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281; 1904.

1716) K. Jellinek, Z. anorg. Chem. **70**, 93; 1911. K. u. E. Jellinek, Z. phys. Chem **93**, 325; 1919.
1717) K. Elbs u. K. Becker, Z. Elektroch. **10**, 361; 1903; K. Becker, Dissertation Gießen, 1903.
1718) K. Jellinek, Z. Elektroch. **17**, 245; 1911.
1719) Schär, Ber. Dt. Chem. Ges. **27**, 2714; 1894.
1720) Kuhlmann, C. r. **41**, 538; 1855.
1721) K. Jellinek, Z. phys. Chem. **76**, 257; 1911.
1722) K. Jellinek, Z. Elektroch. **17**, 157; 1911.
1723) K. Jellinek, „Das Hydrosulfit". Stuttgart 1911.
1723a) K. Jellinek, E. Jellinek, Z. phys. Chem. **93**, 325; 1919.
1724) H. Bollenbach, Chem. Ztg. **32**, 146; 1908.
1725) Causse, Bull. Soc. chim. **45**, 3; 1886.
1726) Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. 138093 u. 138315.
1727) Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. 160529; Franz. Pat. 341718.
1728) Bazlen, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1061; 1905.
1729) Bad. Anilin- u. Sodafabrik D.R.P. 125303 u. 144632.
1729a) B. A. S. F.: DRP. 171991.
1730) Schmidt, Chem. Ztg. **28**, 739; 1904.
1731) H. Bucherer u. A. Schwalbe, Ber. Dt. Chem. Ges. **39**, 2814; 1906.
1731a) Gay-Lussac, Ann. chim. **85**, 191; 1813.
1732) Wagner, Polytechn. Journ. (Dingler) **225**, 383; 1877.
1733) Spring, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1160; 1874.
1733a) Ber. d. D. Nomenklaturkomm., Z. angew. Chem. **38**, 713; 1925.
1734) a) H. Rose-Finkener, Handbuch d. analyt. Chem. I, 620; b) Persoz, J. chim. méd. **16**, 383; 1840; c) Spring, Bull. Acad. Belg. [2] **42**, Juli 1876; d) Debus, Lieb. Ann. **244**, 76; 1888; e) Chancel u. Diacon, C. r. **56**, 710; 1863; f) Vortmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 2307; 1889.
1735) Landolt, Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 2958; 1883.
1736) Winkelmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **18**, 406; 1885; Gaillard, C. r. **140**, 652; 1905.
1737) a) H. v. Oettinger, Z. phys. Chem. **33**, 1; 1900; b) Hollemann, Z. phys. Chem. **33**, 500; 1900 u. Rec. trav. chim. **14**, 71; 1895; c) Foussereau, C. r. **104**, 1842; 1887; Ann. chim. phys. [6] **15**, 533; d) A. Colefax, J. chem. Soc. **61**, 176, 199, 1083; 1892.
1738) E. H. Riesenfeld u. E. Grünthal, Medd. Nobelinst. **6**, No. 9, 1—36; 1924 Chem. Zentr. **1924**. II, 288.
1739) Engel, C. r. **112**, 866; 1891; Colson, Bull. Soc. chim. [2] **34**, 66; 1880; Ber. Dt. Chem. Ges. **13**, 1859; 1880.
1740) Valson, Ann. Chim. Phys. [4] **20**, 361; 1870; C. r. **70**, 1040; 1870.
1741) Thomson, Thermochem. Untersuchungen Bd. 2, S. 256; 1882.
1741a) Berthelot, Ann. chim. phys. [6] **17**, 460; 1889; Thermochim. **2**, 96.
1742) Pollacci, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1295, 1462; 1874.
1743) Brugnatelli u. Pelloggio, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1462; 1874; **8**, 71; 1875, Divers u. Shimidzu, J. chem. Soc. **45**, 270; 1883.
1744) Filhol u. Senderens, Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 1213; 1883; Senderens, Bull. Soc. chim. [3] **6**, 800; 1891; [3] **7**, 511; 1892; Girard, C. r. **56**, 697; 1863; Salzer, Arch. Pharm. **231**, 663; 1893.
1745) Mitscherlich, Pogg. Ann. **8**, 441; 1826.
1746) Drechsel, J. pr. Chem. [2] **5**, 367; 1872.
1747) Spring, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1161; 1874.
1748) Donath u. Müllner, Dingl. Polyt. Journ. **263**, 211; 1887; **267**, 143; 1888; Ber. Östr. Ges. zur Förderung d. chem. Ind. **9**, 129; 1888.
1749) L. A. Buchner, Repertor. f. Pharm. **61**, 36.
1750) Jones, J. chem. Soc. **37**, 461; 1880; Chem. News **41**, 170; 1880.
1751) de Clermont u. Frommel, Ann. chim. phys. [5] **18**, 189; 1879; Colson, Bull. Soc. chim. **34**, 66; 1880; Ber. Dt. Chem. Ges. **13**, 1859; 1880; Drechsel, J. pr. Chem. [2] **4**, 20; 1871.
1752) Sidler, D.R.P. 81347 u. 84240; J. B. 1895, S. 525.
1753) Verein Chem. Fabriken D.R.P. 88594; 1895; Z. angew. Chem. **9**, 666; 1896.
1754) Halphen, J. de Pharm. chim. [5] **29**, 371; 1894; Chem. Zentr. 1894, I, 948.

1755) Fordos u. Gélis, C. r. **31**, 702; 1850. Ruff, Geisel, Ber. Dt. Chem. Ges. **37**, 1573; 1904.
1756) Pape, Pogg. Ann. **122**, 410; 1864; Ketts, J. chem. Soc. **23**, 424; 1870 u. Chem. News **22**, 238; 1870.
1756a) Picon, C. r. **178**, 566 u. 700; 1924.
1756b) Young u. Burke, J. Amer. chem. Soc. **26**, 1413; 1904.
1757) Berthelot, C. r. **96**, 46; 1883; Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 567; 1883.
1758) Autenrieth u. Windaus, Z. analyt. Chem. **37**, 290; 1898.
1759) Gay-Lussac, Ann. Chim. **85**, 191; 1813.
1760) Pickering, Chem. News **44**, 277; 1881; Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 80; 1882.
1761) Thatcher, Z. phys. Chem. **47**, 641; 1904.
1762) Berthelot, C. r. **108**, 971; 1889.
1763) Matthieu-Plessy, C. r. **101**, 59; 1885; Ber. Dt. Chem. Ges. **18**, R., 494; 1885.
1764) Foussereau, C. r. **104**, 1842; 1887; Ann. chim. phys. [6] **15**, 533; 1889.
1765) a) Hertlein, Z. phys. Chem. **19**, 310; 1896; b) Ashley, Amer. chem. J. Sci. [4] **19**, 237; 1904; Chem. Zentr. 1905, I, 1047.
1766) Koninck-Meinecke, Mineralanalyse, Bd. 2, S. 432; 1904.
1767) Fordos u. Gélis, J. pharm. chim. [3] **36**, 113 u. 266; 1859.
1768) Lunge, Ber. Dt. Chem. Ges. **12**, 404; 1879.
1769) Berthelot, C. r. **108**, 773, 925, 971; 1888; Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 318; 1889.
1770) Feit u. Kubierschky, Chem. Ztg. **15**, 351; 1891.
1770a) E. H. Riesenfeld, E. Josephy u. E. Grünthal, Z. anorg. Chem. **126**, 281; 1923.
1771) Spring, Bull. Acad. Belg. [3] **1**, No. 2; 1881; J. B. 1881, 163; Berthelot, C. r. **108**, 971; 1889; Hertlein, Z. phys. Chem. **19**, 310; 1896; Debus, Lieb. Ann. **244**, 169; 1888.
1772) Norris u. Fay, Amer. chem. Journ. **18**, 703; 1896; **23**, 119; 1899.
1773) Slater, Chem. Gaz., 1855, S. 369; J. B., 1855, S. 306.
1774) J. Myers, J. pr. Chem. **108**, 123; 1869.
1775) Diehl, Z. analyt. Chem. **19**, 306; 1880.
1776) Stingl u. Morawski, J. pr. Chem. [2] **18**, 78; 1878; Ber. Dt. Chem. Ges. **11** R., 1933; 1878; Hönig u. Zatzek, Monatsh. **4**, 738; 1883; **7**, 48; 1886; Ber. Dt. Chem. Ges. **16** R., 2660; 1883; **19** R., 229; 1886; Gläser, Monatsh. **6**, 329; 1885; **7**, 651; 1886; Ber. Dt. Chem. Ges. **20** R., 116; 1887.
1777) Brügelmann, Z. analyt. Chem. **23**, 24; 1884.
1778) Nabl, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 3093 u. 3554; 1900; Monatsh. **22**, 737; 1901.
1779) Willstätter, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 1831; 1903.
1780) Weinland u. Gutmann, Z. anorg. Chem. **17**, 409; 1898; Mac Cay, Chem. News **78**, 209; 1898.
1781) a) Vohl, Lieb. Ann. **96**, 237; 1855; b) Reynolds, Chem. News **8**, 283, 1863; c) De Koninck, Z. analyt. Chem. **26**, 26; 1887; d) Spring, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1161; 1874.
1782) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chem., Bd. I, 1, S. 581.
1783) Vortmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 2309; 1889.
1783a) Faktor, Pharm. Post. **33**, 301, 317, 355; 1900.
1783b) Norton, Z. anorg. Chem. **28**, 223; 1901.
1784) Popp, Z. Chem. [2] **6**, 330; 1870.
1784a) Lenz, Lieb. Ann. **40**, 101; 1841.
1784b) Schiff, Lieb. Ann. **111**, 366; 1859.
1785) Fogh, C. r. **110**, 709; 1890, Ber. Dt. Chem. Ges. **23**, 315; 1890. Referatenbd.
1786) Jochum, Dissertation, Berlin 1885; Chem. Zentr., 1885, S. 642; Vortmann u. Padberg, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 2637; 1889; Vortmann, Monatsh. **9**, 165; 1888; Fock u. Klüss, Ber. Dt. Chem. Ges. **24**, 1351 u. 3016, 1891.
1787) Drechsel, J. pr. Chem. [2] **4**, 20; 1871.
1788) Bunte, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 646; 1874.
1789) Schwieker, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 1733; 1889.
1790) Walden, Z. phys. Chem. **1**, 536; 1887.
1791) E. H. Riesenfeld u. G. W. Feld, Z. anorg. Chem. **119**, 225; 1921.
1792) Welter u. Gay-Lussac, Ann. Chim. Phys. **10**, 312; 1819.

1793) J. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 3606; 1901.
1793a) Marino, Z. anorg. Chem. **56**, 233; 1907.
1793b) Meyer, Schramm, Z. anorg. Chem. **132**, 226; 1923.
1794) Gélis, Bull. Soc. chim. 4, 333; 1862; Ann. Chim. Phys. [3], **65**, 222; 1862.
1795) Berthier, Ann. Chim. Phys. [3] **7**, 78; 1843; Seubert u. Elten, Z. anorg. Chem. **4**, 86; 1893; Antony, Gazz. chim. **32**, I, 514; 1902; Chem. Zentr. 1902, II. 496.
1796) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 55; 1826; Péan de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. [3] **55**, 374; 1859, Jahresber. **1858**, S. 590, Buignet, J. de Pharm. [3] **36**, 122; 1859; Jahresber. 1859, S. 660; Fordos u. Gélis, J. de Pharm. [3[**36**, 113; 1859; Jahresber. 1859, S. 660; Dymond u. Hughes, Proc. chem. Soc. No. 175, S. 42, 1896/97; Chem. Zentr. 1897, I, 629; Hönig u. Zatzek, Monatsh. **4**, 738; 1883; Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 2661; 1883; Luckow, Z. analyt. Chem. **32**, 53; 1893; Stingl u. Morawski, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 1933; 1878; Hönig u. Zatzek, Monatsh. **7**, 48; 1886; Ber. Dt. Chem. Ges. **19**, R. 229; 1886.
1797) Nabl, Monatsh. **22**, 737; 1901.
1798) Foerster u. Friessner, Ber. Dt. Chem. Ges. **35**, 2515; 1902; Friessner, Z. Elektroch. **10**, 265; 1904.
1799) Hertlein, Z. phys. Chem. **19**, 287; 1896.
1799a) F. Martin u. L. Metz, Z. anorg. Chem. **127**, 83; 1923.
1800) v. Hauer, J. pr. Chem. **80**, 229; 1860.
1801) Raschig, Z. angew. Chem. **33**, 260; 1920.
1802) Klüss, Lieb. Ann. **246**, 179, 284; 1888.
1802a) Pape, Pogg. Ann. **139**, 224; 1870; Bichat, Bull. soc. chim. [2] **20**, 436; 1873 u. C. R. **77**, 1189; 1873.
1802b) Topsoë, Christiansen: Pogg. Ergänzungsbd. **6**, 499; 1873.
1803) Topsoë, Wien. B. **69**, 261; 1874; Bevan, Chem. News **38**, 294; 1878.
1804) Carpenter, Proc. chem. Soc. **17**, 212; 1901.
1805) Spring, Bull. Acad. Belg. [2] **45**, 151; Spring u. Bourgeois, Bull. Soc. chim. [3] **6**, 910; 1891.
1806) Otto, Lieb. Ann. **147**, 187; 1868.
1807) Spring, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1161; 1874.
1808) a) Ostwald, Z. phys. Chem. **1**, 106; 1887; b) Kolbe, J. pr. Chem. [2] **19**, 485; 1879; c) Ostwald, J. pr. Chem. [2] **23**, 209; 1881; d) Trey, J. pr. Chem. [2] **31**, 223; 1885; Ber. Dt. Chem. Ges. **18**, 359; 1885; e) Klüss, Lieb. Ann. **246**, 179; 1888.
1809) Rammelsberg, Pogg. Ann. **59**, 472; 1843; **128**, 332; 1866; Marignac, C. r. **42**, 388; 1856; Piccard, J. pr. Chem. **86**, 456; 1862; Werther, J. pr. Chem. **92**, 353; 1864; Cleve, Bull. Soc. chim. [2] 21, 344; 1874.
1810) Schiff, Lieb. Ann. **105**, 239; 1858; Kraut, Lieb. Ann. **118**, 95; 1861; **250**, 255; 1889; Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 193; 1889; Fock u. Klüss, Ber. Dt. Chem. Ges. **23**, 3001; 1890; Bodländer, Chem. Ztg. 4, 1140; 1890.
1811) Thomsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **5**, 1016; 1872; Syst. Durchf. thermochem. Unters. 1906, S. 156; Berthelot, C. r. **108**, 797; 1889.
1812) Walden, Z. phys. Chem. **1**, 543; 1887.
1813) Franke, Z. phys. Chem. **16**, 470; 1895.
1814) Mendelejeff, Ber. Dt. Chem. Ges. **3**, 870; 1870.
1814a) F. Foerster u. Th. Mommsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **57**, 258; 1924.
1814b) Michaelis, Lieb. Ann. **170**, 37; 1873.
1815) Buchholz, Gehl. n. allg. J. d. Chem. **3**, 7, (1804).
1816) Vogel, Schweigg. J. Chem. Phys. **4**, 121, (1812).
1817) Schweigger, Schweigg. J. Chem. Phys. **13**, 484, (1815).
1818) Berzelius, Lehrbuch (5. Aufl.), l, 485.
1819) Wach, Schweigg. J. **50**, 1, (1827).
1820) Stein, J. prakt. Chem. (2) **6**, 178, (1872).
1821) Fischer, Ann. Phys. Chem. **16**, 119, (1829).
1822) Rose, Ann. Phys. Chem. **32**, 98, (1834).
1823) Weber, Pogg. Ann. **156**, 531, (1875).
1824) Biehringer, Topaloff, J. prakt. Chem. (2), **65**, 499, (1902).
1825) Vogel, Partington, J. chem. Soc. **127**, 1514, (1925).
1825a) Wo. Ostwald, R. Auerbach, Kolloid-Z. **38**, 336 (1926).
1825b) R. Auerbach, Z. phys. Chem. **121**, 337; 1926.

1826) Smits, Schoenmaker, Journ. Chem. Soc. **125**, 2552 (1924).
1827) Smits, Schoenmaker, Journ. Chem. Soc. **1926**, 1108.
1828) Smits, Schoenmaker, Journ. Chem. Soc. **127**, 1603; 1926.
1829) Smits, Die Theorie der Allotropie, Leipzig, J. A. Barth, 1924, S. 12.
1830) Baker, Journ. Chem. Soc. **123**, 1223 (1923).
1831) Smits, Die Theorie der Allotropie, S. 116.
1832) Smits, Die Theorie der Allotropie, S. 283.
1833) Marignac, Arch. des Sciences phys. et nat. [2] **58**, 228 (1877).
1834) Smits, Die Theorie der Allotropie, S. 298.
1835) Smits, Bokhorst, Z. phys. Chem. **91**, 249 (1916).
1836) Pierron, Bull. Soc. Chim. **21**, 477; 1899; Chem. Zentr. 1899, II, 87.
1837) Faktor, Pharm. Post. **34**, 769; 1901; Chem. Zentr. 1902, I, 164.
1838) Thatcher, Z. phys. Chem. **47**, 641; 1904.
1839) Gmelin-Kraut-Friedheim, Handbuch d. anorg. Chem. **1**, 1, S. 605.
1840) Curtius, J. pr. Chem. [2] **24**, 255; 1881; Lenoir, Lieb. Ann. **62**, 253; 1847.
1841) Berthelot, C. r. **106**, 775; 1889; Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 318; 1889.
1842) Gutmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1728; 1905.
1843) Lewes, J. chem. Soc., **41**, 300; 1882; Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 2222; 1882.
1844) J. Thomson, Thermoch. Untersuchungen **2**, 204; 1882.
1845) Ostwald, J. pr. Chem. **33**, 352; 1896.
1846) Spring, Lieb. Ann. **199**, 97; 1879; **213**, 329; 1882.
1847) Takamatsu u. Smith, J. chem. Soc. **37**, 592; 1880; Chem. News **41**, 290; 1880; Lieb. Ann. **207**, 68; 1881; Ber. Dt. Chem. Ges. **13**, 1976; 1880.
1848) Persoz, C. r. **10**, 575; 1840; Pogg. Ann. **124**, 257; 1865.
1849) Fordos u. Gélis, J. pr. Chem. **43**, 456; 1848; Lieb. Ann. **64**, 249; 1847; Ann. Chim. Phys. [3] **28**, 451; 1850; J. pr. Chem. **50**, 83; 1850; Lieb. Ann. **76**, 238; 1850.
1850) Kessler, Pogg. Ann. **74**, 249; 1848.
1851) F. Raschig, Schwefel- u. Stickstoffstudien 1924.
1852) Gutmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **41**, 300; 1908.
1853) F. Raschig, Z. anorg. Chem. **33**, 261; 1920.
1854) D'Ans, Friedrich, Z. anorg. Chem. **73**, 347; 1912.
1855) BASF.-D. R. P. 146690; Chem. Zentr. 1904, I, 65.
1856) Palme, Z. anorg. Chem. **112**, 97; 1920.
1857) Ahrle, Journ. prakt. Chem. [2] **79**, 129; 1909; Z. angew. Chem. **22**, 1713; 1909.
1859) F. Meyer, G. Bailleuil, G. Henkel, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 2923; 1922.
1860) Gil und Beato, Ber. Dt. Chem. Ges. **56**, 2451; 1923.
1861) Skrabal, Z. analyt. Chem. **64**, 107; 1923.
1862) F. L. Hahn u. H. Windisch, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 3163; 1922.
1863) Bruhns, Chem. Ztg. **40**, 985; 1916 und **41**, 162; 1917.
1864) F. Foerster u. R. Kubel, Z. anorg. Chem. **139**, 261; 1924.
1865) Holluta, Martini, a) Z. anorg. Chem. **140**, 206; 1924; b) ebenda **141**, 23; 1924; c) ebenda **144**, 321; 1925.
1866) K. Jablczynski, W. Wieckowski u. A. Klein, Z. angew. Chem. **143**, 343; 1925.
1867) Sanyal, N. R. Dhar, Z. anorg. Chem. **139**, 179; 1924.
1868) Colefax, Journ. Chem. Soc. **61**, 176; 1892.
1869a) Jellinek, Winogradoff, Z. anorg. allg. Chem. **129**, 15; 1923 u. **138**, 78; 1924.
1869b) Rupp, Wegner, Maihs, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 313; 1925.
1869c) Jellinek, Czerwinski, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 359; 1925.
1869d) Kolthoff, Tomiček, Pharm. Weekbl. **61**, 1205; 1924.
1870) Hahn, Leimbach, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 3070; 1922.
1871) Hahn, Windisch, Ber. Dt. Chem. Ges. **56**, 598; 1923.
1872) Abel, Ber. Dt. Chem. Ges. **56**, 1076; 1923.
1873) Feigl, Ber. Dt. Chem. Ges. **56**, 2086; 1923.
1874) Walchner, Ann. Chem. Pharm. **46**, 235; 1843.
1875) Fleck, Dingl. Polytechn. Journ. **166**, 365; 1862.

1876) Kurtenacker, Kaufmann, Z. anorg. Chem. **148**; 1925, a) S. 34; b) S. 225; c) S. 256; d) S. 369.
1877) Fock, Klüss, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 3096 u. 3310; 1889; **23**, 534; 1890.
1878) Jacques, Chem. News **88**, 1757; 1903.
1879) Merz, Weith, Z. Chem. **12**, 241; 1869.
1880) Faktor, Pharm. Post. **34**, 769, 1901; **38**, 219, 527, 539; 1905.
1881) v. Pechmann, Manck, Ber. Dt. Chem. Ges. **28**, 2374; 1895.
1882) Schütz, Z. angew. Chem. **24**, 721; 1911.
1883) Verein Chem. Fabriken, D. R. P. 194881 u. 194882.
1884) Colson, Bull. soc. chim. [2] **34**, 66; 1880.
1885) Vaubel, Ber. Dt. Chem. Ges. **22**, 1686; 1889.
1886) Raschig, Ber. Dt. Chem. Ges. **48**, 2088; 1915.
1887) Pickering, J. Chem. Soc. 1880, I, 128.
1888) H. Schwarz, Prakt. Anleitg. zu Maßanalysen. II. Aufl., 1853, S. 117.
1889) Jellinek, Czerwinski, Z. anorg. Chem. **149**, 359; 1925.
1890) Kurtenacker, Bittner, Z. analyt. Chem. **64**, 56; 1904; Z. anorg. Chem. **141**, 297; 1924.
1891) Michaelis, Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chem. I, S. 745.
1892) Gutmann, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1728; 1905.
1893) L. Wöhler, I. Dierksen, Z. angew. Chem. **39**, 33; 1926.
1894) Ullmann's Enzyklopädie der Chemie **8**, 472.
1895) E. Abel, Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **116**, Abt. IIb, 1145; 1907.
1896) E. Abel, Monatsh. f. Chem. **34**, 171; 1913.
1897) E. Abel, Monatsh. f. Chem. **34** 1361; 1913.
1898) E. Abel, Z. Elektrochemie **19**, 477; 1913; vergl. auch Ber. Dt. Chem. Ges. **56**, 1076; 1923.
1899) E. Abel, Monatsh. f. Chem. **34**, 1349; 1913.
1900) G. Bredig u. I. H. Walton, Z. Elektrochem. **9**, 114; 1903; Z. phys. Chem. **47**, 185; 1904.
1901) E. Abel, siehe 1895); ferner Z. Elektrochem. **13**, 555; 1907.
1902) E. Abel, Monatsh. f. Chem. **34**, 821; 1913; E. Abel u. G. Baum, Monatsh. f. Chem. **34**, 425; 1913.
1903) E. Abel, Z. Elektrochem. **18**, 705; 1912; **19** 480; 1913.
1904) Watson, Rajagopalan, Journ. Ind. Inst. of Sc. **8**, 275; 1925; Chem. Zentr. 1926, I, 2553.
1905) Jablczynski, Warszawska-Rytel, Bull. soc. chim. [4] **39**, 409; 1926.
1906) Thomas, Rule, J. chem. Soc. **111**, 1063; 1917.
1907) Thomas, Riding, J. chem. Soc. **123**, 1181 u. 1726; 1923.
1908) Carrara, Rend. Linc. (5) **2**. 124; 1893.

Abgeschlossen Dezember 1926. H. v. Steinwehr.

Literatur der Polythionsäuren.

1) H. Debus, Lieb. Ann. **244**, 76; 1888.
2) F. Raschig, Schwefel- und Stickstoff-Studien. Leipzig u. Berlin 1924, S. 273 ff.
3) E. H. Riesenfeld u. G. W. Feld, Z. anorg. Chem. **119**, 225; 1921.
4) F. Raschig, Z. angew. Chem. **33**, 260; 1920.
5) F. Foerster u. A. Hornig, Z. anorg. Chem. **125**, 86; 1922.
6) Langlois, J. pr. Chem. **20**, 61; 1840; **28**, 461; 1843; C. r. **10**, 461; 1840; Ann. Chim. Phys. [3] **4**, 77; 1840.
7) M. J. Fordos u. A. Gélis, J. pr. Chem. **28**, 471; 1843; C. r. **15**, 920; 1842; Ann. Chim. Phys. déc. 1842.
8) Berzelius, Jahresber. 1844.
9) Dalton, N. System d. chem. Teiles d. Naturwiss. übersetzt von Wolff. Berlin 1812, 1, 189.
10) Thomson, Ann. Phil. **12**, 441; 1826.
11) Wackenroder, Lieb. Ann. **60**, 189; 1846; Arch. Pharm. **48**, 140.
12) F. Keßler, Pogg. Ann. **74**, 249; 1849; Lieb. Ann. **200**, 256; 1880; Ber. Dtsch. chem. Ges. **13**, 424 (1880).
13) W. Spring, Ber. Dtsch. chem. Ges. **6**, 1108 (1873); Lieb. Ann. **199**, 97; 1879; **213**, 329; 1882; Bull. acad. Belg. **37**, 45; 1874.
14) Sobrero u. Selmi, J. pr. Chem. **49**, 417; 1850; Ann. Chim. Phys. [3] **28**, 210; 1850.
15) T. Takamatsu u. W. Smith, Lieb. Ann. **207**, 68; 1881; Journ. chem. Soc. **37**, I 592 (1880); Chem. News **41**, 290 (1880).
16) Ludwig, Arch. Pharm. **51**, 259; 1847.
17) V. Lewes, J. chem. Soc. **39**, 68; 1881; Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 990; 1881.
18) M. E. Plessy, J. pr. Chem. **36**, 239; 1845; **41**, 332; 1847; C. r. **21**, 473; 1845, Ann. Chim. Phys. [3] **20**, 162; 1847.
19) J. Stingl u. Th. Morawski, J. pr. Chem. [2] **20**, 76; 1879.
20) Th. Curtius, J. pr. Chem. [2] **24**, 225; 1881.
21) G. A. Lenoir, Lieb. Ann. **62**, 253; 1847.
22) S. Shaw, Jahresber. 1883, 290; J. chem. Soc. **43**, 351; 1883; Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 2488 (1883).
23) A. Colefax. J. chem. Soc. 1892, I, 199; Ber. **25**, R 396, 1892.
24) E. Josephy, Z. anorg. Chem. **135**, 21; 1924.
25) F. Foerster, F. Lange, O. Droßbach u. W. Seidel, Z. anorg. Chem. **128**, 245; 1923.
26) J. Myers, J. pr. Chem. **108**, 123; 1869.
27) M. E. Gripon, C. r. **56**, 1137; 1863.
28) Brugnatelli u. Pellogio, Ber. Dtsch. chem. Ges. **8**. 71; 1875.
29) W. Spring, Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 1159; 1874.
30) O. Ruff u. E. Geisel, Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 1591; 1904.
31) E. Heinze, J. pr. Chem. [2] **99**, 109; 1919.
32) S. de Lucca u. J. Ubaldini, C. r. **64**, 1200; 1867.
33) E. Noack, Z. anorg. Chem. **146**, 239; 1925.
34) W. R. Lang u. Ch. M. Carson, Proc. chem. Soc. **21**, 158; 1905.
35) E. H. Riesenfeld, Z. anorg. Chem. **141**, 109; 1924.
36) F. Foerster u. E. Th. Mommsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 258; 1924.
37) W. Spring, Jahresber. **1878**, 206.

38) I. Vogel u. J. R. Partington, J. chem. Soc. London **127**, 1514; 1925; Ch. Zentralbl. 1926, I, 332.
39) F. Foerster, Z. anorg. Chem. **139**, 246; 1924.
40) Fordos u. Gélis, J. pr. Chem. **43**, 456; 1848; Ann. chim. phys. [3] **22**, 66; 1848.
41) H. Rose, Pogg. Ann. **21**, 431 (1831); **24**, 303 (1832); **27**, 107 (1833); **42**, 517, 542, (1837); **44**, 291 (1838); **46**, 167 (1839); **52**, 69 (1841).
42) Carius, Lieb. Ann. **106**, 335; 1858.
43) B. Neumann u. E. Fuchs, Z. angew. Chem. **38**, 277; 1925.
44) G. Chancel u. E. Diacon, C. r. **56**, 710; 1863.
45) A. Colefax, J. chem. Soc. **61**, 1083; 1892.
46) G. Vortmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 2307; 1889.
47) E. H. Riesenfeld u. E. Grünthal, Medd. Kgl. Vetenskaps acad. Nobelinst. **6**, Nr. 9, 1; 1924.
48) Th. Salzer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 1696; 1886.
49) F. Martin u. L. Metz, Z. anorg. Chem. **127**, 83; 1923.
50) M. Langlois, C. r. **62** 842; 1866.
51) M. Plessy, J. pr. Chem. **33**, 348; 1844; Ann. chim. phys. [3] **9**, Juni 1844.
52) A. Villiers, C. r. **106**, 851; 1888.
53) A. Sander, Chem. Ztg. **41**, 657; 1917; J. Gasbel. **62**, 67; 1919.
54) G. Lunge, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 404; 1879.
55) Sonstadt, Chem. News **26**, 98; 1872; J. B. **1872**, 181.
56) Riegler, Z. anal. Chem. **35**, 308; 1896.
57) Casolani, Gaz. chim. ital. **37**, II, 609; 1907.
58) C. F. Walker, Amer. J. Sci. [4] **4**, 235; 1897.
59) C. Meineke, Z. anorg. Chem. **2**, 157; 1892.
60) A. Kurtenacker, Z. anorg. Chem. **116**, 243; 1921.
61) A. E. Dixon u. J. Taylor, J. chem. Soc. **103**, 974; 1913.
62) A. Nabl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 3554; 1900.
63) E. Abel, Monatshefte **28**, 1239; 1907.
64) R. Willstätter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1831; 1903.
65) H. Marshall, J. Soc. chem. Ind. **16**, 396, 1897.
66) J. E. Mackenzie u. H. Marshall, J. chem. Soc. London **93**, 1726; 1908.
67) Lenz, Lieb. Ann. **40**, 101; 1841.
68) Schiff, Lieb. Ann. **111**, 366; 1859.
69) Popp, Z. Chem. [2] **6**, 330; 1870.
70) K. Jellinek u. L. Winogradoff, Z. anorg. Chem. **129**, 15 (1923); **138**, 78 (1924); **149**, 359 (1925).
71) I. M. Kolthoff u. Tomiček, Pharm. Weekbl. **61**, 1205 (1924).
72) J. Holluta u. A. Martini, Z. anorg. Chem. **140**, 223 (1924); **141**, 23 u. 380, (1924); **144**, 321 (1925).
73) P. Pierron, Bull. soc. chim. Paris **21**, 477; 1899.
74) F. Faktor, Pharm. Post **34**, 769; 1901.
75) C. J. Thatcher, Z. phys. Chem. **47**, 641; 1904.
76) H. Hertlein, Z. phys. Chem. **19**, 287; 1896.
77) E. H. Riesenfeld, E. Josephy u. E. Grünthal, Z. anorg. Chem. **126**, 281; 1923.
78) A. Kurtenacker u. M. Kaufmann, Z. anorg. Chem. **148**, 43; 1925.
79) A. Kurtenacker u. M. Kaufmann, Z. anorg. Chem. **148**, 225; 1925.
80) A. Kurtenacker u. M. Kaufmann, Z. anorg. Chem. **148**, 256; 1925.
81) A. Kurtenacker u. M. Kaufmann, Z. anorg. Chem. **148**, 369; 1925.
82) A. Villiers, C. r. **108**, 402; 1889.
83) N. Baker, Chem. News **36**, 203; 1877.
84) N. v. Klobukow, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 1861 u. 1869; 1885.
85) Rose-Finkener, Handb. der anal. Chem., 6. Aufl. II, S. 629.
86) A. Sander, Z. angew. Chem. **28**, 273; 1915.
87) A. Kurtenacker u. K. Bittner, Z. anorg. Chem. **142**, 119; 1925.
88) J. Thomsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. **5**, 1019; 1872.
89) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, 2. Bd., S. 262, u. 3. Bd., S. 236, 1882; System. Durchführung thermochem. Unters. (F. Enke, 1906), S. 158 u. 188.
90) M. Berthelot, C. r. **108**, 773; 1889; Ann. chim. phys. [6] **17**, 449 (1889).

90a) Landolt-Börnstein-Roth: Phys.-chem. Tab. (5. Aufl.) 1494; 1923.
91) W. Ostwald, J. pr. Chem. [2] **33**, 316; 1885.
92) Th. Curtius u. F. Henkel, J. pr. Chem. [2] **37**, 137; 1888.
93) F. Demöff, Beiträge zur Kenntnis der Tri- und Tetrathionate. Dissertation Hannover 1923.
94) A. Kurtenacker u. A. Fritsch, Z. anorg. Chem. **121**, 335 (1922).
95) A. Colefax, J. chem. Soc. London **93**, 798 (1908); Proc. chem. Soc. **23**, 208.
96) Fordos und Gélis, J. pr. Chem. **50**, 86, (1850); Ann. chim. phys. [3] **28**, 451.
97) M. Berthelot, C. r. **108**, 926 (1889).
98) A. Gutmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 3614 (1907).
99) V. Lewes, Ber. Dtsch. chem. Ges. **15**, 2222 (1882); Journ. Chem. soc. **41**, 300 (1882).
100) A. Gutmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **41**, 300 (1908).
101) W. Feld, Z. angew. Chem. **26**, 286 (1913).
102) A. Kurtenacker, Z. anorg. Chem. **134**, 265 (1924).
103) W. Feld, D. R. P. 314627.
104) W. Feld, Z. angew. Chem. **24**, 290 (1911).
105) A. Kurtenacker u. A. Fritsch, Z. anorg. Chem. **117**, 202 u. 262 (1921).
106) A. Gutmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 509 (1906).
107) A. Gutmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 1728 u. 3277 (1905) und **53**, 444 (1920).
108) J. A. Muller, Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**, 1119 (1910).
109) W. Feld, Chem. Ind. **21**, 377 (1898).
110) W. Feld, Z. angew. Chem. **24**, 293 (1911).
111) B. Rathke, J. pr. Chem. **95**, 13 (1865).
112) F. Foerster, Z. anorg. Chem. **144**, 337 (1925).
113) A. Sander, Chem. Ztg. **43**, 173 (1919).
114) A. Sander, Z. angew. Chem. **29**, 11 u. 16 (1916).
115) A. Kurtenacker, Z. analyt. Chem. **64**, 56 (1924).
116) A. Kurtenacker, Z. anorg. Chem. **134**, 265 (1924).
117) A. Kurtenacker u. K. Bittner, Z. anorg. Chem. **141**, 297 (1924).
118) S. Eliasberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **19**, 320 (1886).
119) J. Vogel, Chem. News **128**, 325 (1924).
120) F. Calzolari, Atti R. Accad. dei Linc., Roma [5] **24**, 921 (1915).
121) Barbieri, Calzolari, Z. anorg. Chem. **71**, 353 (1911).
122) Mendelejeff, Ber. Dtsch. chem. Ges. **3**, 870 (1870).
123) Blomstrand, Chemie der Jetztzeit, S. 157 u. 257.
124) Price, Twiss, J. chem. Soc. L. **91**, 2021 (1907); Proc. chem. Soc. **23**, 263.
125) A. Michaelis, Ann. Chem. **170**, 37 (1873).
126) M. Berthelot, C. r. **108**, 1, 928 (1889).
127) A. Benrath, Z. angew. Chem. **35**, 41 (1922).
128) I. Vogel, J. chem. Soc. London **127**, 2248 (1925).
129) H. L. Olin, Journ. Amer. Chem. Soc. **48**, 167 (1926); Ch. Zentralbl. 1926, I, 2077.
130) F. Foerster u. R. Vogel, Z. anorg. Chem. **155**, 161 (1926).
131) F. Foerster u. K. Centner, Z. anorg. Chem. **157**, 45 (1926).
132) F. Foerster, Z. anorg. Chem. **141**, 228 (1924).

Abgeschlossen, Dezember 1926. A. Kurtenacker.

Kolloidchemie des Schwefels.

Wie ganz allgemein bei der Darstellung beliebiger kolloider Lösungen kann man auch Schwefelsole durch Kondensations- und Dispersionsmethoden gewinnen. Dabei kommt es nicht darauf an, eine bestimmte Reaktion auszunützen, vielmehr sind alle Reaktionen, bei denen elementarer Schwefel entsteht, geeignet, nur muß man alle sekundären Wirkungen, die eine irreversibel verlaufende Kondensation zu größeren Molekularkomplexen bedingen, vor allem den Einfluß stark wirkender Elektrolyte in hoher Konzentration ausschalten. Beim Schwefel aber braucht man in der Regel hierin nicht sehr ängstlich zu sein, da er im kolloiden Zustande sehr beständig ist und durch Elektrolyte meist reversibel gefällt wird.

Schwefelsole aus Sulfiden oder Thiosulfaten. Jedem Analytiker ist es bekannt, daß die bei der Zersetzung von Polysulfiden mit Säuren entstehende Schwefelmilch mit großer Leichtigkeit durch das Filter rinnt und erst nach langem Kochen und öfterem Filtrieren ihren Schwefelgehalt abgibt. Ebenso bekannt ist die Erscheinung, daß sich eine wäßrige Lösung von Schwefelwasserstoff an der Luft unter Trübung durch suspendierten Schwefel und endlich dessen Ausscheidung zersetzt. Beide Erscheinungen kennt man schon so lange wie die betreffenden Schwefelverbindungen selbst[1]). Sie sind aber beide nicht geeignet zur Gewinnung haltbarer Schwefelhydrosole hohen Dispersitätsgrades. Die ersten, welche ein eigentliches Schwefelhydrosol in den Händen hatten, waren Fourcroy und de la Porte[2]), welche auf das natürliche Schwefelwasser von Enghien Salpetersäure einwirken ließen, also eine Oxydation einer wäßrigen Lösung von Schwefelwasserstoff durch Salpetersäure herbeiführten. Sie sahen dabei die Lösung sich milchig trüben, und es gelang ihnen weder durch einen großen Überschuß an Salpetersäure, noch durch langes Stehenlassen der Flüssigkeit, noch durch wiederholte Filtration eine Klärung zu erreichen. Die Ausscheidung eines Niederschlages war vielmehr nur durch Eindampfen möglich. Es schieden sich dabei Flocken ab, die sich aber durch erneuten Zusatz der abzudampfenden Flüssigkeit wieder auflösten und verteilten. Die in der Wärme stark eingeengte Flüssigkeit, die sich über dem Schwefelniederschlage befand, war sehr durchsichtig und von leicht zitronengelber Farbe.

Eine Oxydation des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure oder vielmehr eine Reaktion beider Stoffe hat zuerst wohl Berthollet[3]), dann Dalton[4]), Persoz[5]) untersucht; eingehender hat sich Wackenroder[6]) mit ihr beschäftigt, nach dem in der Folge das Reaktionsprodukt Wackenrodersche Flüssigkeit genannt wurde (vgl. auch S. 542). Er bereitete sie durch vollständige Umsetzung einer wäßrigen Lösung von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff und erkannte als erster, daß ein Zusatz von Salzen,

wie Chlornatrium, Chlorkalium und auch von unlöslichen Stoffen, wie Bariumcarbonat den Schwefel als „Koagulum" ausscheidet; es entging ihm nicht, daß Chlorkalium und Chlorbarium eine energischer klärende Wirkung besitzen als Chlornatrium. Es ist bemerkenswert, daß Wackenroder bereits das Wort Koagulum gebraucht, das später auch in die Nomenklatur der Kolloidchemie übernommen worden ist.

Nach Wackenroder haben sich Selmi und Sobrero[7]) eingehend mit dem Schwefel in der Wackenroderschen Flüssigkeit beschäftigt. Sie beschreiben diese in verdünntem Zustande als eine beinahe durchsichtige Flüssigkeit, die sich mehrere Monate lang unverändert hält, durch Elektrolyte aber sofort gefällt wird. Natriumsalze scheiden einen feinen gelben Niederschlag aus, der in Wasser wieder unverändert in Lösung geht. Kaliumsalze aber und besonders das Sulfat fällen einen klebrigen, wie Kautschuk elastischen Schwefelklumpen aus, der auch durch noch so langes Waschen nicht in Lösung zu bringen ist und hartnäckig einen Teil der in der Wackenroderschen Flüssigkeit enthaltenen Säuren des Schwefels und des fällenden Salzes zurückhält. Durch die Einwirkung von Alkalien und Alkalicarbonaten verliert dieser Schwefel sofort seine Elastizität, nicht aber durch Aufbewahren an der Luft. Der durch Natriumsalze gefällte lösliche Schwefel dagegen wird an der Luft hart und spröde. Auf Grund des beschriebenen Verhaltens schließen Selmi und Sobrero, daß in der Wackenroderschen Flüssigkeit der Schwefel nicht wahrhaft gelöst sei, sondern sich in Pseudolösung befinde. Dieser Begriff deckt sich fast vollkommen mit dem 15 Jahre später von Graham aufgestellten und durch seine klassischen Diffusionsversuche genau umschriebenen Begriffe der kolloiden Lösung.

Stingl und Morawski[8]) machten vornehmlich den Koagulationsvorgang des Schwefels zum Gegenstand ihrer Untersuchung; sie schlossen aus ihren Beobachtungen am Mikroskop, daß in der Wackenroderschen Flüssigkeit der Schwefel in Form von Bläschen enthalten sei, die im Innern dieselbe Flüssigkeit enthalten, welche sie auch umgebe; durch Salzzusatz berste die Schwefelhülle und lagere sich zu einem körnig-flockigen Haufwerk zusammen. Diese Vorstellung hat zum mindesten wenig Wahrscheinlichkeit für sich, vor allen Dingen vermag sie nicht zu erklären, wie eine Rückbildung der Schwefellösung durch Wasserzusatz aus dem durch NaCl entstandenen Koagulum zustande kommen soll, wenn bei der Fällung eine Zerstörung der Bläschen eingetreten wäre. Eine Wiederherstellung der Bläschen durch Verdünnung ist doch kaum anzunehmen.

Eingehendere Betrachtung erheischt eine Untersuchung von Debus[9]) über die Wackenrodersche Flüssigkeit, der sich auch besonders mit dem Mechanismus der Reaktion zwischen schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser beschäftigt hat. Doch interessieren uns hier nur seine Beobachtungen bezüglich des in dieser Flüssigkeit enthaltenen Schwefels. Von ihm rührt auch eine besonders geeignete Vorschrift zur Herstellung der Wackenroderschen Flüssigkeit her. Man behandelt eine beinahe gesättigte Lösung von schwefeliger Säure (480 ccm) einige Grade über Null 2 bis 3 Stunden mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome. Dann läßt man 24 bis 48 Stunden in verschlossener Flasche im Dunkeln stehen, behandelt die Lösung abermals mehrere Stunden mit Schwefelwasserstoff, läßt wieder stehen und wiederholt dies abwechselnd bis auch nach 10- bis 12stündigem Stehen die Flüssigkeit nicht mehr nach schwefliger Säure riecht. Nun filtriert

man dieselbe und entfernt dadurch etwas Schwefel von weicher, klebriger Beschaffenheit neben wenig hart gewordenem Schwefel. Die filtrierte Flüssigkeit ist im durchfallenden Lichte rot durchscheinend, in dicken Schichten undurchsichtig. Durch Erwärmung wird sie durchscheinender, beim Abkühlen undurchsichtiger. Bei 80- bis 100facher Vergrößerung ist unter dem Mikroskope nichts zu erkennen. Debus nimmt nun an, daß der Schwefel in der Wackenroderschen Flüssigkeit in zwei Formen vorhanden ist, einmal in Form feinster Tröpfchen und dann in kolloider Lösung (von ihm als γ-Schwefel bezeichnet) nach Art der kolloiden Kieselsäurelösung. Er schließt dies offenber daraus, daß sich der bei der Filtration abgetrennte klebrige Schwefel in Wasser zu einer Emulsion zerteilt, die unter dem Mikroskope Tröpfchen von zähflüssigem Schwefel erkennen läßt. Aber auch beim Eindunsten der Flüssigkeit auf dem Wasserbade oder besser im luftverdünnten Raume über Ätzkali scheidet sich Schwefel in mehr oder weniger öligem Zustande ab. Manchmal bleibt er dann bei der Filtration in Form von durchscheinenden, wachsähnlichen Klumpen auf dem Filter zurück, dann wieder zieht er sich wie Öl in das Filter hinein. In diesem Zustande läßt er sich mit Wasser nicht auswaschen, er geht vielmehr als Emulsion durchs Filter. Diese ist aber nicht sehr beständig, sondern setzt schnell einen Niederschlag ab, der unter dem Mikroskope Schwefeltröpfchen erkennen läßt. Auch der wachsartige Schwefel gibt, wenn er durch Eindunsten im Vakuum erhalten wurde, in Wasser gelegt eine trübe Flüssigkeit. Aus dieser kann man den Schwefel durch Kochsalz fällen; dieser löst sich, auch wenn man ihn vorher zwischen Fließpapier abpreßte, im Wasser zu einer trüben, opaleszierenden einer Eiweißlösung ähnelnden Flüssigkeit auf, die beim Erwärmen sich klärt, beim Abkühlen sich wieder trübt. Behandelt man den ausgeschiedenen Schwefel mit Alkohol, so verliert er die Fähigkeit, mit Wasser ein Hydrosol zu bilden; es entsteht aber in Alkohol eine trübe Flüssigkeit, die nach und nach rhombischen Schwefel absetzt, beim Eindunsten aber einen klebrigen Rückstand hinterläßt.

Nach dem heutigen Stande der Kolloidchemie ist die Auffassung von Debus, daß in der Wackenroderschen Flüssigkeit zwei verschiedene Schwefelmodifikationen enthalten seien, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Zudem ist in neuerer Zeit von Odén, wie noch ausführlich dargelegt werden wird, nachgewiesen worden, daß in allen Schwefelhydrosolen Teilchen verschiedener Größe enthalten sind, die sich durch geeignete Maßnahmen nach ihrer Größe trennen lassen. Es sind vielmehr die Beobachtungen Debus' nur ein Beweis dafür, daß in der Wackenroderschen Flüssigkeit von vornherein schon geringe Mengen sehr grober und durch Filtration abtrennbarer Schwefelaggregate vorhanden sind, und daß beim Eindunsten der Flüssigkeit immer mehr solche Aggregate sich neu bilden. Sie lassen sich aber teilweise wieder dispergieren, es handelt sich also um eine reversible Fällung. Wichtig ist aber einmal die von Debus festgestellte Tatsache, daß sich der Schwefel in der Wackenroderschen Flüssigkeit in kolloider Lösung befindet und wahrscheinlich in flüssiger Form darin enthalten ist. Denn der Schwefel ist nicht fähig, durch eine Membran zu diffundieren und kann mit Hilfe einer solchen bis zu einem gewissen Grade von Elektrolyten, also Schwefel- und Polythionsäuren befreit werden. Weiter läßt sich der Schwefel sowohl durch gelöste Elektrolyte als auch durch fein verteilte Stoffe, wie Kohlepulver und Bariumsulfat aus der Flüssigkeit ausfällen. Endlich setzt sich auch mit der

Zeit ein Niederschlag von Schwefel am Boden des Gefäßes ab. Was die Wirkung der Elektrolyte betrifft, so erkannte auch Debus, daß die meisten eine reversible Fällung hervorbringen, d. h. daß der durch sie ausgeschiedene Schwefel durch Wasser wieder in kolloide Lösung geht.

Als Kolloid hält der ausgefällte Schwefel hartnäckig Wasser zurück. Spring[10]) nahm an, daß in der Wackenroderschen Flüssigkeit der kolloide Schwefel als Hydrat $S_8 + H_2O$ enthalten sei, eine Formel, die er aus der Zusammensetzung des koagulierten Schwefels ableitet. Wenn man aber die Untersuchungen über den Wassergehalt anderer Kolloide, die namentlich van Bemmelen ausgeführt hat, berücksichtigt und weiter beachtet, daß dieser Schwefel im Exsikkator noch 1 bis 2 Proz. Wasser verliert, so kann man nicht umhin, dieses Wasser im Schwefel als durch Adsorption festgehalten anzunehmen.

Neuerdings hat sich nochmals Sven Odén[11]) bemüht, die günstigsten Bedingungen für eine möglichst gute Ausbeute an kolloidem Schwefel zu ermitteln. Es hat sich gezeigt, daß es unvorteilhaft ist, wie einige Forscher vorschrieben, zur Herstellung der Wackenroderschen Flüssigkeit abwechselnd SO_2 und H_2S in Wasser einzuleiten, da durch das Überwiegen von SO_2 sehr viel grob disperser und durch Filtration entfernbarer, oder wie Odén sich ausdrückt, „unlöslicher" Schwefel entsteht. Vielmehr gelingt die Darstellung eines Schwefelhydrosoles am besten, wenn man, wie schon Debus erkannt hatte, eine möglichst konzentrierte, kalte SO_2-Lösung mit einem langsamen Schwefelwasserstoffstrome unter öfterer Unterbrechung des Einleitens so lange behandelt, bis das SO_2 vollkommen verschwunden ist. Dann fällt man den kolloiden Schwefel vorsichtig mit einer gesättigten Kochsalzlösung aus, nimmt ihn wieder mit reinem Wasser auf, worin der ausgeschiedene Schwefel vollkommen löslich ist und erreicht damit gleichzeitig eine Trennung des Schwefels von den Polythionsäuren, die sich in der vom Schwefel abgetrennten Lösung allmählich unter Abscheidung größtenteils „unlöslichen" oder besser grobdispersen Schwefels zersetzen. Weiter konnte Odén feststellen, daß man bei abnehmender Konzentration der SO_2-Lösung immer mehr gröber dispersen Schwefel erhält, obgleich die Gesamtmenge des gebildeten Schwefels bis zu einem Grenzwerte zunimmt. Die Verhältnisse werden aus folgender Tabelle klar. Dabei bedeutet I die Fraktion mit amikroskopischen, II die Fraktion mit Teilchen, die an der Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit sich befinden, III die Fraktion mit ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen. (Über die Gewinnung dieser Fraktionen siehe w. u.) Sämtliche Zahlen sind im Gramm S ausgedrückt und beziehen sich auf 100 ccm der ursprünglichen SO_2-Lösung.

Konzentr. an SO_2	Durch Filtration entfernbarer Schwefel	Gesamtmenge des koll. Schwefels	I	II	III	$\frac{I}{II+III}$	Gesamtschwefel
A = 1,8 n.	0,098	8,333	0,910	4,218	3,205	12,3 Proz.	8,431
0,8 A	0,288	9,891	0,160	2,099	7,632	1,7 „	10,179
0,5 A	0,402	13,022	0,052	0,206	12,764	0,4 „	13,424
0,25 A	14,908	1,936	Spuren	1,936		—	16,844
0,125 A	16,98	Spuren	—	Spuren		—	16,98

Daß sich die durch Säuren aus ihren Salzen frei gemachte Thioschwefelsäure unter Schwefelabscheidung zersetzt, ist eine altbekannte Erscheinung. Nur der Mechanismus der Reaktion unterlag noch Zweifeln. Landolt nahm an, daß die Thioschwefelsäure sich erst nach einiger Zeit zersetze, Foussereau konnte aber durch Leitfähigkeitsmessungen nachweisen, daß die Zersetzung der Säure schon im Augenblicke ihrer Entstehung beginnt. W. Biltz[12]) hat nun durch ultramikroskopische Beobachtung festgestellt, daß eine mit Oxalsäure versetzte Natriumthiosulfatlösung zuerst optisch leer bleibt und erst in dem Augenblicke einen Lichtkegel erkennen läßt, in dem auch makroskopisch eine Opaleszenz einsetzt. Im Anschlusse an die Messungen Foussereaus schließt Biltz, daß sich zunächst eine übersättigte, molekulardisperse Schwefellösung bildet, die dann nach einer gewissen Zeit Schwefel unter Kondensation seiner Molekeln abscheidet.

Vorteilhaft zur Darstellung eines Schwefelhydrosols ist die von Raffo[14]) angewandte Zersetzung einer Natriumthiosulfatlösung durch konzentrierte Schwefelsäure. Die dabei eintretende Reaktion ist der bei der Umsetzung zwischen SO_2 und H_2S stattfindenden sehr ähnlich. Daß bei Behandlung einer Thiosulfatlösung mit konzentrierten starken Säuren kolloider Schwefel entsteht, ist zuerst von R. Engels[13]) beobachtet worden, der eine kalte konzentrierte Natriumthiosulfatlösung durch konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zersetzte. Aus dieser Lösung scheidet sich der Schwefel in flockiger Form aus, ist aber sowohl beim Verdünnen der Lösung mit Wasser als auch nach Dekantation der überstehenden Lösung und Filtration des Schwefelniederschlags in Wasser zu einer gelben Flüssigkeit löslich, wenn man rasch arbeitet. Diese Flüssigkeit aber zersetzt sich sehr schnell unter Abscheidung eines zarten Schwefelniederschlags, der in Wasser nicht mehr löslich ist, Dieselbe Umwandlung erleidet mit der Zeit der anfangs lösliche, flockige Schwefel. Während also hiernach die Benutzung von konzentrierter Salzsäure zur Zersetzung des Thiosulfats für die Gewinnung eines beständigen Schwefelhydrosols nicht günstig ist, ist die Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure unter der Bedingung geeignet, daß man die Thiosulfatlösung in die Schwefelsäure hineintropft. Raffo löste 50 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ in 30 ccm destilliertem Wasser und tropfte diese Lösung unter guter Rührung langsam in 70 g mit Wasser gut gekühlte konzentrierte Schwefelsäure ($D = 1{,}84$). Zuerst entwickelt sich Schwefelwasserstoff, dann große Mengen von Schwefeldioxyd und es scheidet sich ein erst weißer, später zitronengelb werdender Niederschlag aus. Wie der Referent sich überzeugen konnte, ist die erste weiße Ausscheidung kristallinisch und nichts anderes, als das in der konzentrierten Schwefelsäure schwer lösliche, durch Umsetzung entstandene Natriumbisulfat. Dieses Salz löst sich nach und nach wieder in der Reaktionsflüssigkeit auf, in dem Maße als mit dem weiteren Zusatze der Thiosulfatlösung die Schwefelsäure verdünnt wird. Nach Beendigung des Thiosulfatzusatzes gibt Raffo 30 ccm Wasser zu, schüttelt um und erwärmt auf 80^0. Dabei klärt sich die Flüssigkeit unter reichlicher SO_2-Entwicklung und nimmt eine schwefelgelbe Farbe an. Zur Reinigung filtriert man durch Glaswolle, durch die grobdisperser Schwefel entfernt wird. Das Filtrat läßt man zwölf Stunden an einem kühlen Orte stehen, wobei sich die Flüssigkeit unter Schwefelabscheidung trübt. Dann erwärmt man wieder auf 80^0 und filtriert abermals. Diese Operationen wiederholt man mehrere Male, bis aller grobdisperser Schwefel entfernt ist, dann trennt man den sich in der Kälte absetzenden

Schwefel durch Zentrifugieren, wäscht ihn mit wenig kaltem Wasser, zentrifugiert wieder und nimmt endlich das Sediment in wenig Wasser auf. Raffo neutralisiert nun diese Lösung mit Soda, wodurch der größte Teil des Schwefels wieder ausgeschieden wird, zentrifugiert und nimmt das Sediment in Wasser auf. Er erkannte aber, daß diese Flüssigkeit unbeständig ist, sich sehr schnell unter Abscheidung von Schwefelpulver trübt, das nach und nach in sichtbar kristallinischen Zustand übergeht. Die nicht mit Soda neutralisierten Sole sind dagegen auch bei langem Aufbewahren ganz beständig, scheiden nur wenig kristallinischen Schwefel aus, bei höherer Konzentration an Schwefel trüben sich aber auch diese Sole und setzen grobdispersen Schwefel ab. Die Sole enthalten sämtlich Natriumsulfat, dessen Gegenwart offenbar Lebensbedingung für sie ist. Durch Dialyse kann man es zwar entfernen, in dem Maße aber, wie es wegdiffundiert, geht immer mehr Schwefel in grobdispersen Zustand über, bis beim Verschwinden der Reaktionen auf Natriumsulfat nur noch Spuren von kolloidem Schwefel vorhanden sind. Andererseits werden die nach Raffo erhaltenen Schwefelsole durch Elektrolyte gefällt, wenn deren Konzentration ihren Schwellenwert überschreitet. Aus einem Sol mit 1,12 Proz. S und 5,98 Proz. Na_2SO_4 fällen gleiche Volumina von normalen und halbnormalen Lösungen von Natriumchlorid und -nitrat Niederschläge, die beim Erwärmen auf 80^0 oder bei starkem Verdünnen mit Wasser wieder löslich, also reversibel sind. Kaliumsalze in gleicher Konzentration fällen dagegen irreversible Niederschläge; Ammoniumnitrat, -sulfat, -chlorid und Natriumsulfat fällen nicht. Gesättigte Lösungen von Ammoniumsulfat und -nitrat geben in einem 1,316proz. Schwefelsol keinen Niederschlag, Ammoniumchlorid und Natriumsulfat in gesättigter Lösung fällen erst nach längerer Zeit.

Mit dem nach seiner Methode dargestellten Schwefelhydrosole hat Raffo [15]) einige Reaktionen ausgeführt. Es zeigte sich, daß dieser feindisperse Schwefel energische Reduktionen auszuüben imstande ist, während gröber disperser, auch solcher, wie durch Fällung von Polysulfidlösungen mit Säure entsteht, dies nicht vermag. So wirkt das von Säuren des Schwefels außer H_2SO_4 und Na_2SO_4 befreite Schwefelhydrosol auf Silbersulfatlösungen nach der Gleichung:

$$3Ag_2SO_4 + 4H_2O + 4S \rightarrow 4H_2SO_4 + 3Ag_2S$$

ein. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Reaktion fand Raffo von erster Ordnung, also der Beziehung: $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ gehorchend. Die Reaktion vollzieht sich also im heterogenen Systeme, verläuft aber offenbar stufenweise, da der Niederschlag bis zum Schwefelsilber verschiedene Färbungen durchmacht; doch gelang es nicht, etwaige Zwischenprodukte zu isolieren, da die Umwandlung in Schwefelsilber zu rasch vor sich geht.

Beim Zusammenbringen von Schwefelhydrosol und Jodsäurelösung [16]) tritt sofort Rotfärbung durch freies Jod auf, dann fällt nach längerer Zeit Schwefel mit dem Jod gemischt als elastische Masse aus. Raffo bestimmte in der Lösung die unter Umständen eintretende Zunahme an freier Säure, die er als Schwefelsäure annahm. Mit steigendem Zusatze von Jodsäure steigt der Säurezuwachs an, aber nur bis zu einem Maximum, um dann wieder abzunehmen. Für den Mechanismus der Reaktion stellt Raffo eine sehr verwickelte Formel auf.

Auch bei anderen Reaktionen sind die Sole des Schwefels bedeutend reaktionsfähiger als grobdisperser Schwefel. Freundlich und Nathanson[17]) fanden, daß bei der Vermischung sowohl des Raffoschen als des Weimarnschen (siehe später) Schwefelsoles mit dem Carey-Leaschen Silbersol oder Collargollösung mit verschiedenen Geschwindigkeiten, je nach Art der angewendeten Sole, Farbenänderungen von braun über weinrot, violett, stahlblau, grünblau, grünbraun nach gelbbraun sich vollziehen, die sie auf eine chemische Reaktion zwischen den Mizellen beider Sole zurückführen. Bei der Vermischung eines Arsensulfidsols mit einem Raffoschen Schwefelsol[18]) tritt eine Verminderung der Beständigkeit beider ein, die sich durch kleinere Elektrolytkoagulationswerte kennzeichnet, weil die Stabilisatoren beider Sole, H_2S oder ein Polysulfid beim As_2S_3-Sol und Pentathionsäure beim Schwefelsol, mit einander unter Schwefelabscheidung reagieren, wodurch die Stabilisatoren den dispersen Phasen entzogen werden.

Weiter wurde von Freundlich und Schikorr[19]) die katalytische Wirkung des Raffoschen Schwefelsols bei der Umwandlung von Maleïnsäure in Fumarsäure untersucht. Die Umlagerung wird beschleunigt, die Beschleunigung geht aber auch dann noch einige Zeit weiter, wenn der Schwefel koaguliert und entfernt wird. Die genannten Forscher nehmen deshalb an, daß sich eine kolloide Schwefelverbindung bildet, welche der eigentliche Beschleuniger ist. Zwar konnte eine Adsorption der Säuren an Schwefel nicht messend nachgewiesen werden, sie wird aber dadurch wahrscheinlich, daß die Geschwindigkeit der Reaktion im Anfange der Gleichung $-\frac{dc}{dt} = kc^{\frac{1}{n}}$ folgt. Dann verlangsamt sich die Reaktion und bleibt schließlich stehen. Dieser Endzustand entspricht aber keinem Gleichgewichtszustande, da die Fumarsäure nicht hemmend wirkt. Wahrscheinlicher ist es, daß die beschleunigende Schwefelverbindung zerstört wird. Der Temperaturkoeffizient der Reaktion folgt der Arrheniusschen Gleichung: $\ln k = -\frac{A}{T} + B$. Die Konstanten A und B sind etwas größer als bei chemischen Reaktionen.

Den Mechanismus der Einwirkung von Elektrolyten auf sein Schwefelhydrosol suchte Raffo[20]) durch Leitfähigkeitsmessungen zu ermitteln. Er bestimmte die Leitfähigkeit des Sols, die der zugesetzten Elektrolytlösung und die der gemischten Lösung, nachdem er sich davon überzeugt hatte, daß die Mischung der zugesetzten Elektrolytlösung mit der reinen, im Hydrosole enthaltenen Elektrolytlösung (H_2SO_4 und Na_2SO_4), wie er sie durch Ausfällung des Schwefels mittels Belichtung erhielt, einfach die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen ergab, und fand, daß die Leitfähigkeit eines an H_2SO_4 und Na_2SO_4 armen (durch Dialyse gereinigten) Sols sich mit der der zugesetzten Elektrolytlösung einfach addiert. Das stimmt namentlich dann genau, wenn man durch etwas gesteigerte Temperatur den bei tieferer Temperatur gebildeten Niederschlag wieder teilweise in kolloide Lösung bringt. Bei tieferer Temperatur, bei der eine starke, aber nicht vollkommene Fällung eintritt, zeigt die Leitfähigkeit ein geringes Plus über dem Summenwerte der gemischten, reinen Salzlösungen. Wird aber ein an H_2SO_4 und Na_2SO_4 reiches Schwefelsol gleichermaßen untersucht, so zeigt dies mit einem neuen Salze versetzte Sol eine ungeheure Abnahme der Leitfähigkeit gegenüber der der gemischten reinen Salzlösungen, und diese Abnahme nimmt mit steigen-

der Temperatur, also mit steigender Wiederlösung des Koagulums noch kräftig zu. Diese Erscheinungen erklärt Raffo damit, daß in dem elektrolytarmen Sole bei der Fällung mit einem Elektrolyten von dem gefällten Schwefel ebensoviel Ladungen an die Lösung abgegeben werden, als er von dem fällenden Salze bindet, daß aber in dem elektrolytreichen Sole durch den fällenden Elektrolyten eine ungeheure Änderung des bestehenden Gleichgewichts eintritt, indem der fällende Elektrolyt Ladungen an den Schwefel abgibt und gleichzeitig noch den Übergang von Ladungen der im Hydrosole schon vorhanden gewesenen Elektrolyte Na_2SO_4 und H_2SO_4 an denselben Schwefel begünstigt. Übrigens besitzt ein Schwefelsol eine geringere Leitfähigkeit, als die durch Belichtung vom Schwefel befreite Elektrolytlösung, die aus H_2SO_4 und Na_2SO_4 besteht.

Viel später hat Rossi[21]) diese Beobachtung bestätigt und weiter die danach selbstverständliche Feststellung gemacht, daß im Sole ebenso der osmotische Druck niedriger und der Gefrierpunkt höher ist als in einer schwefelfreien, an Na_2SO_4 und H_2SO_4 gleich konzentrierten Lösung. Dialysiert man das Raffosche Sol, so scheidet sich schließlich proportional den herausdiffundierenden Elektrolyten Schwefel aus. Dialysiert man aber nur solange, als der Schwefel noch kolloid gelöst bleibt und fügt nun dem elektrolytärmeren Sole nachträglich ebensoviel Na_2SO_4 und H_2SO_4 zu, als es vor der Dialyse enthielt, so koaguliert das Sol, ein Beweis dafür, daß nunmehr diese Elektrolyte in einem anderen Zustande zugegen sind als anfangs im undialysierten Sol.

Sven Odén[11]) hat nun auch Raffos Verfahren einer eingehenden Untersuchung unterzogen, zunächst um die besten Bedingungen zur Gewinnung eines Schwefelsoles zu ermitteln. Er verwendete 30 ccm einer 3-normalen Natriumthiosulfatlösung (749 g kristallisiertes Salz im Liter) und 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure ($D = 1,84$). Zur analytischen Behandlung wurde eine halbe Stunde nach Beendigung der Reaktion das Gemisch mit 50 ccm gesättigter Chlornatriumlösung versetzt, wodurch sich der gesamte Schwefelgehalt ausscheidet und durch halbstündiges Zentrifugieren zum vollkommenen Absetzen gebracht wird. Der Bodensatz wurde zweimal mit 200 ccm Wasser von 80^0 ausgelaugt, nach jedesmaligem Wasserzusatz wurde eine halbe Stunde lang zentrifugiert. Der dabei abgetrennte „unlösliche" Schwefel wurde auf einem gewogenen Analysenfilter einige Male mit Wasser gewaschen, bei 115^0 getrocknet und gewogen. Das Schwefelsol samt den Waschwässern wurde dann auf 0^0 abgekühlt und durch konzentrierte Kochsalzlösung vollkommen gefällt. Nach Abtrennen der über dem Bodensatz stehenden Flüssigkeit wurde dieser in reinem Wasser bis zu einem bestimmten Volumen gelöst und in einem aliquoten Teile dieses Soles der Schwefelgehalt durch Abdampfen in einem Quarzschälchen auf dem Wasserbade, Wägen des Rückstandes nach Erhitzung auf 115^0, Abtrennen des Schwefels und Wägung des aus NaCl bestehenden Rückstandes bestimmt. Es zeigte sich nun, daß man am vorteilhaftesten die Thiosulfatlösung tropfenweise unter guter Rührung während 15 Minuten zur Schwefelsäure zubringt bei einer Anfangstemperatur von 25^0, die während des Versuches auf 50^0 ansteigt. Sowohl höhere als niedere Anfangstemperatur, eine Verdünnung der Schwefelsäure oder der Thiosulfatlösung, endlich schnellerer Zusatz der Thiosulfatlösung zur Schwefelsäure, Weglassen des Rührens oder gar Eingießen der Schwefelsäure in die Thiosulfatlösung vermindern die Kolloidbildung, indem sie mehr grobdispersen Schwefel erzeugen.

Odén stellte nun einmal fest, daß durch Temperaturerhöhung das Sol durchsichtiger wird (wie schon vor ihm andere Forscher beobachtet hatten), und zweitens, daß mit steigendem Dispersitätsgrad des Soles seine Empfindlichkeit gegen Elektrolytwirkung abnimmt oder mit anderen Worten der Schwellenwert der Fällungswirkung desselben Elektrolyten steigt. Auf dieses Verhalten, das den Schwefelsolen eine Zwischenstellung zwischen Suspensions- und Emulsionskolloid zuweist, und einen Hinweis auf die flüssige Formart des Schwefels im Hydrosole gibt, gründete Odén[22]) ein Verfahren, das nach der Darstellung zunächst polydisperse Wackenrodersche und das Raffosche Schwefelsol in Fraktionen mit annähernd gleicher Teilchengröße zu trennen. Es ist dies das Verfahren der fraktionierten Fällung oder Aussalzung, das in der Eiweißchemie längst angewendet wird. Da die Reaktionsflüssigkeiten stets sauer reagieren, brachte Odén zuerst diese Säure dadurch weg, daß er das Sol so lange vollkommen mit Chlornatriumlösung fällte und das Koagulum wieder mit reinem Wasser aufnahm, bis weder die über dem Koagulum befindliche Lösung noch das daraus durch Aufnahme mit Wasser wiedergewonnene Sol gegen Lackmus sauer reagierte. Dann brachte er das letzte Koagulum mit reinem Wasser auf 875 ccm, wodurch die Konzentration an Schwefel ungefähr 12proz. wurde, und fügte 125 ccm 2n.-Natriumchloridlösung unter Konstanthaltung der Temperatur von 17,8° auf einmal zu, rührte gut um und überließ die Flüssigkeit 15 Minuten der Ruhe; dann wurde die Fällung durch 5 Minuten langes Zentrifugieren abgetrennt. Mit diesem Koagulum wurde das gleiche Verfahren immer bei derselben Temperatur ungefähr fünfmal wiederholt, bis die nach dem Zentrifugieren überstehende Flüssigkeit nur noch Spuren von Schwefel enthielt. Hiermit erreichte Odén, daß im Koagulum alle gröberen Teilchen, in den überstehenden Lösungen, deren freie Chlornatriumkonzentration (eine gewisse Menge 0,10—0,06 g NaCl wird von den Schwefelteilchen, deren Gesamtkonzentration immer möglichst konstant gehalten wurde, festgehalten) 0,25 normal war, nur amikroskopische Teilchen enthalten waren. Man kann diese Teilchen durch starke NaCl-Lösung fällen und das Koagulum zu einem amikroskopischen Sol in Wasser lösen, dem Odén die Bezeichnung Fr (—0,25) gab. Das von dieser Fraktion befreite Koagulum nahm Odén mit einer 0,20 normalen Kochsalzlösung auf, führte hier genau in der gleichen Weise das Wiederlösen und Wiederfällen mit der freien Kochsalzkonzentration 0,20 normal durch und trennte so die Fraktion Fr (0,25—0,20) ab. In derselben Art gewann er dann noch weitere 5 Fraktionen Fr (0,20—0,16), Fr (0,16—0,13), Fr (0,13—0,10), Fr (0,10—0,07) und Fr (0,07—). Dabei ging er mit dem Gesamtvolumen etwas zurück, um den Gesamtschwefelgehalt zwischen 5 und 11 Proz. S zu halten, weil bei extrem hohem und extrem niedrigem Schwefelgehalte des Soles dieser einen Einfluß auf den Koagulationsschwellenwert ausübt. Die geschilderte Fraktionierung ist aber noch nicht fein genug, vielmehr ist es nötig, die einzelnen Fraktionen zu reinigen, um möglichst isodisperse Sole zu gewinnen. Diese Reinigung geschieht ebenfalls durch wiederholte Koagulation mit NaCl-Lösungen ganz bestimmter Konzentration, doch mögen die Einzelheiten in der ausführlichen Abhandlung Odéns[22]) nachgelesen werden. Die Fraktionen verschieben sich mit steigender Temperatur und somit ergäbe sich als zweite Methode zur Trennung der polydispersen Sole in isodisperse, daß man bei gleichbleibender Salzkonzentration bei systematisch fallender Temperatur die Koagulation vollzieht.

Sämtliche so dargestellte Schwefelsole enthalten naturgemäß Chlornatrium. Eine Reinigung des Soles von diesen Elektrolyten durch Dialyse gelingt nicht vollkommen, dagegen konnte Odén niemals die von Raffo bei der Dialyse mit Pergamentpapiermembranen beobachtete vollständige Zerstörung des Sols wahrnehmen. Es scheiden sich zwar bei den elektrolytarmen Solen wenig Schwefelkristalle auf der angewendeten Pergament- oder Kollodiummembran aus, das übrige Sol bleibt aber unversehrt. Stark NaCl-haltige Sole, die deutlich koaguliert waren, wurden wieder ganz klar und nur eine gewisse Ausscheidung von α-Schwefel, der in CS_2 löslich war, konnte an der Membran beobachtet werden. Das Sol, das in CS_2 unlöslichen γ-Schwefel enthält, geht bei der Dialyse ein wenig durch die Membran. Innerhalb derselben wird durch die Diffusion der Elektrolyte, namentlich des NaCl etwas Alkali gebildet, welches einen Teil des γ-Schwefels in α-Schwefel umwandelt.

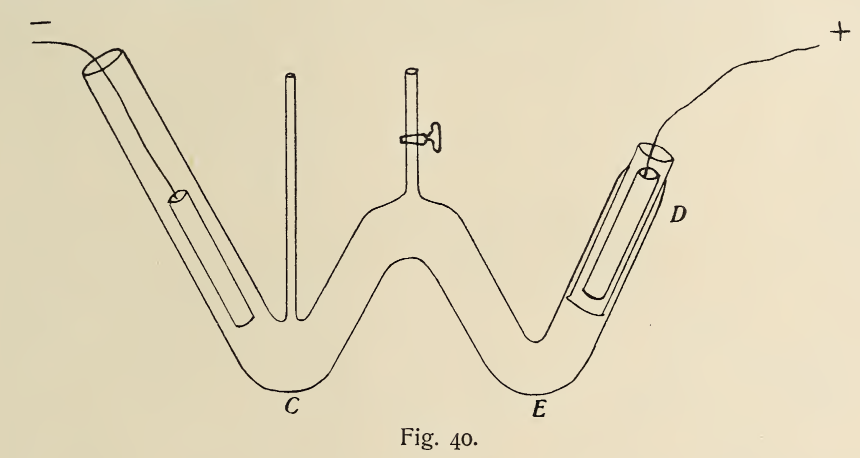


Fig. 40.

Odén konnte aber mit Erfolg eine kataphoretische Dialyse zur Reinigung anwenden. Er führte zu dem Zwecke das NaCl-haltige Sol durch wiederholte Koagulation mit verdünnter Salzsäure und Wiederaufnahme des Koagulums in reinem Wasser in ein salzsäurehaltiges über, löste das letzte Koagulum, das nicht durch erneuten HCl-Zusatz, sondern durch Abkühlung in einer Kältemischung und Zentrifugierung gewonnen war, in möglichst wenig Wasser und reinigte es dann in dem durch Fig. 40 veranschaulichten Apparat. Er besteht aus einem W-förmig gebogenen Rohre von einer lichten Weite von 1,7 cm, in dessen mittlerer Biegung ein Hahnrohr angeschmolzen ist. Bei C ist außerdem ein 0,3 cm weites Rohr angeschmolzen und bei D ein engeres, kurzes Rohr eingeschliffen, das nur einige Millimeter Raum zwischen sich und dem Hauptrohr läßt und an seinem inneren Ende nahe E mit Hilfe eines Falzes mit einer Kollodiummembran verschlossen wird. Das ganze Gefäß und auch das eingeschliffene Rohr werden mit Wasser gefüllt, wobei jegliche Luftblase zu vermeiden ist. Zur Kühlung wird das ganze Rohr in einen weiten, mit Wasser gefüllten Trichter eingesenkt. Nun werden mit einer Kapillarpipette 10 ccm des wie oben beschrieben vorbereiteten Schwefelsols durch C unter das Wasser geschichtet. An die Platinelektroden wird eine Spannung von am besten 220 Volt so angelegt, daß sich in dem mit der Membran verschlossenen eingeschliffenen Rohre die Anode befindet.

Die Schwefelteilchen wandern zur Anode, sie können aber das Diaphragma nicht durchdringen und sammeln sich im Knie bei E an. Chlorionen wandern hindurch. Der Inhalt des eingeschliffenen Rohres wird von Zeit zu Zeit durch reines Wasser ersetzt. Ein Teil des Soles wird zerstört, indem Schwefelkristalle auf der Membran sich abscheiden. Eine absolute Elektrolytfreiheit des Soles läßt sich offenbar nicht erreichen, da Nebenreaktionen unter Elektrolytbildung eintreten, doch kann man den Gehalt an Cl' bis unter die analytische Nachweisbarkeit bringen. Das gereinigte Sol zeichnet sich durch besondere Beständigkeit aus; es läßt sich, ohne Veränderung zu erleiden, sogar zum Sieden erhitzen.

Gut gereinigte Sole lassen sich auf einen Schwefelgehalt von 50 bis 60 Proz., ja auch noch höher bringen und sind auch dann noch sehr haltbar. Sie vertragen nicht nur Erhitzung, sondern lassen sich auch ausfrieren, ohne daß eine irreversible Zustandsänderung des Schwefels erfolgte. Sind aber Elektrolyte zugegen, so treten irreversible Zustandsänderungen — in der Regel unter Ausscheidung weichen bis flüssigen Schwefels — ein, meist wird außerdem noch der Dispersitätsgrad der Sole vermindert.

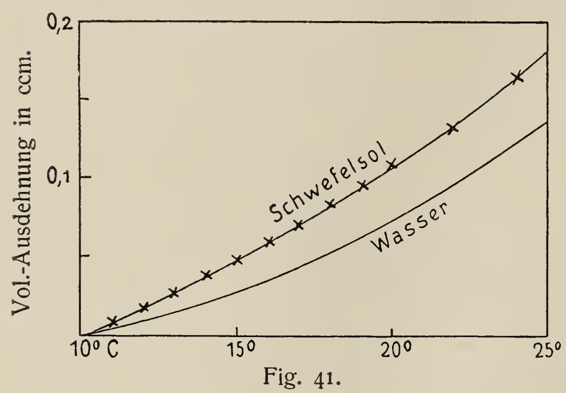


Fig. 41.

Über die physikalischen Eigenschaften der Schwefelsole hat Odén[23]) folgendesgefunden: Die Dichte der Sole ändert sich linear mit der Konzentration oder die Dichte des Soles vermindert um die Dichte des Dispersionsmittels ist der Konzentration proportional: $d_{Sol} = d_{Disp.} + K \cdot C$. Aus den ermittelten Werten ergibt sich die Dichte des Schwefels im Sol zu annähernd 2. Der thermische Ausdehnungskoeffizient eines amikroskopischen Soles mit 16,8 g Schwefel und 1,52 g NaCl in 100 ccm Sol zwischen 10 und 25° wurde im Mittel zu 0,00023 gefunden. Nimmt man an, daß er sich additiv zusammensetzt aus dem Ausdehnungskoeffizienten einer gleich konzentrierten Chlornatriumlösung (0,00020) und demjenigen des Schwefels (0,00043), so berechnet sich 0,00022 in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Beobachtung. Jedenfalls zeigt das Schwefelhydrosol selbst keine abnormen Volumenänderungen, und auch die reversible Koagulation, die zwischen 20 und 15° deutlich einsetzt, hat keine Volumenänderung zur Folge, die Abhängigkeit der Volumenänderung von der Temperatur ist aus Fig. 41 zu ersehen.

Die Abhängigkeit der inneren Reibung (η) eines Schwefelsols von der Temperatur hat denselben Charakter wie bei reinem Wasser, d. h. die Kurven sind zur Temperaturachse schwach konkav, falls keine Koagulation bei tieferer Temperatur eintritt. Die Koagulation hat nämlich einen starken Anstieg der inneren Reibung zur Folge. In Fig. 42, die den reziproken Wert der inneren Reibung η, die Fluidität $1/\eta$ von Schwefelsolen mit verschiedenem Kochsalzgehalt in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergibt, sieht man deutlich, wie die Kurven bei Beginn der Koagulation kräftig von den koagulationsfreien Kurven gegen die Temperaturachse abweichen. Fig. 43 zeigt die Ab-

hängigkeit der inneren Reibung vom Schwefelgehalte bei einem amikroskopischen Sole Fr (0,25—0,20) und einem submikroskopischen Fr (0,15—0,12) bei der Temperatur 20^0. Das letzte Sol enthielt Teilchen von etwa 100 $\mu\mu$ Durchmesser, beim amikroskopischen Sole schätzte Odén diese Größe auf 10 $\mu\mu$. Die beiden Kurven verlaufen ganz gleichartig, das amikroskopische Sol besitzt durchgängig etwas höhere innere Reibung als das gleichkonzentrierte submikroskopische, und diese Abweichung nimmt mit steigendem Gehalte an Schwefel ein wenig zu.

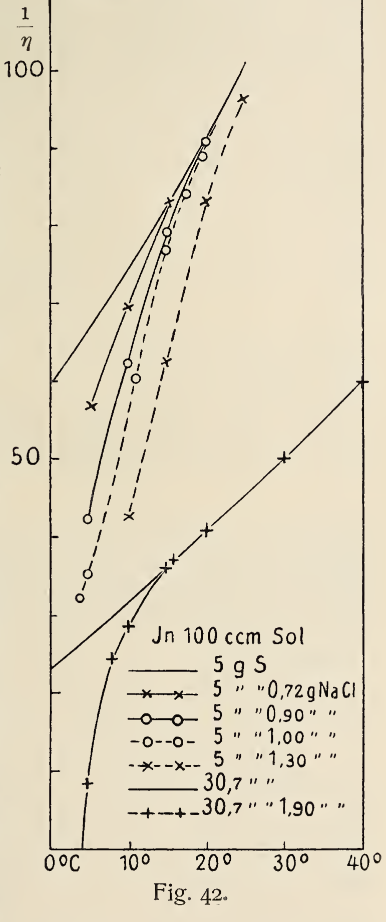


Fig. 42.

Spätere Untersuchungen von Freundlich und Emmy Schalek[24]) haben diese Befunde Odéns vollkommen bestätigt. Während manche hydrophile Sole auch elastische Eigenschaften aufweisen, ist dies bei den Schwefelsolen nicht der Fall, sie folgen bei allen Zähigkeitsmessungen genau dem Poisseulschen Gesetze.

Die Oberflächenspannung des Wassers wird durch die Gegenwart des Schwefels in keiner Weise beeinflußt.

Den Diffusionskoeffizienten des Schwefels in einem amikroskopischen Schwefelsole der Fraktion (0,35—0,30) bestimmte Odén zu 0,04 bis 0,06 ccm/Tag. Hiernach berechnet sich nach der Sutherland-Einsteinschen Diffusionsformel der Durchmesser der Teilchen zu ungefähr 5 $\mu\mu$. Daß etwas Schwefel aus den amikroskopischen Solen auch durch die Membran diffundiert, wurde bereits erwähnt. Die freie Diffusion des Sol-Schwefels zeugt von einem osmotischen Drucke, den aber Odén vergeblich zu messen versuchte.

Über die Farbe der Schwefelsole gibt Odén[22]) an, daß die amikroskopischen Sole hellgelbe Flüssigkeiten sind. Mit zunehmender Teilchengröße werden sie immer trüber und endlich milchig weiß. In der Durchsicht werden dabei diese Sole mehr rötlich und rötlichbraun, dann treten sogar purpurne bis blaue Farbtöne auf. Auch im Momente der Koagulation wandelt sich die Farbe von gelb in rötlichbraun um; bei der Wiederauflösung tritt die umgekehrte Farbenänderung ein. Wie bekannt, nimmt man wohl allgemein an, daß die Blaufärbung mancher schwefelhaltiger Präparate, namentlich des Ultramarins von dispersem Schwefel herrühre. Auch Wo. Ostwald[25]) vertritt die Ansicht, daß die Farbe der Schwefelsole mit stark abnehmender Teilchengröße wieder in Blau übergeht. Odén teilt diese Ansicht nicht und vermißt in allen Fällen, in denen eine Blaufärbung bei Gegenwart von dispersem Schwefel auftritt, den Beweis dafür, daß die Blaufärbung von dem elementaren Schwefel herrühre. Zudem seien in den meisten Fällen (Einwirkung von H_2S auf Lösungen von Ferrichlorid[26]) oder Entstehung von

Schwefel in Gegenwart von Cadmium- und Wismutsalzen[27])) Schwermetalle zugegen, die bei der Färbung mitwirken könnten. Allerdings muß man dem entgegenhalten, daß die Blaufärbung des Sulfammoniums[28]) ebenso durch geringe Schwefelmengen in dispersem Zustande bedingt sein können, wie die Blaufärbung des Natriumamids auf die Färbung durch disperses Natrium zurückgeführt wird. Zudem hat Odén selbst an einigen Solen mit größeren Teilchen diese Purpur- bis Blaufärbung wahrgenommen und Liesegang[29]) hat in Gelatinegallerten, die mit Natriumthiosulfat versetzt waren, durch Auffallenlassen von Tropfen einer Zitronensäurelösung eine tieflilablaue Farbe in der Durchsicht des entstandenen weißen Fleckes wahrnehmen können, die erst nach tagelanger Einwirkung verschwindet. Er vermutet, daß diese Farbenänderung durch Umwandlung von S_μ in S_γ zustande komme, welche mit einer Teilchenvergrößerung Hand in Hand gehe. Die Frage, ob auch beim Ultramarin disperser Schwefel die Ursache der blauen Färbung ist, kann noch nicht als völlig gelöst gelten, wenn auch der Umstand sehr zugunsten dieser Annahme spricht, daß es gelungen ist, an einer ganzen Reihe von schwefelhaltigen Schmelzen bzw. Sinterungsprodukten beständige oder nur bei höherer Temperatur auftretende, beim Abkühlen wieder verschwindende Blaufärbung zu erzielen. Es soll nun hier nicht das ganze Ultramarinproblem aufgerollt werden, jedoch muß die Darstellung von Rohland (dieses Handbuch III, 1, S. 120) in einigen Punkten ergänzt werden.

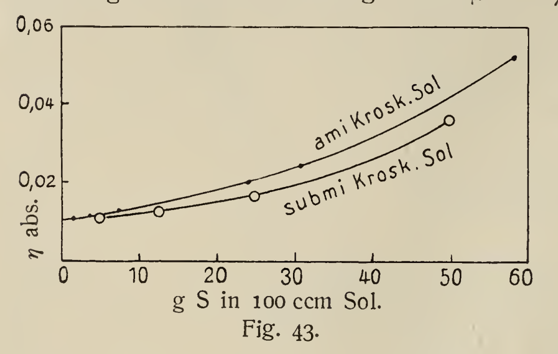


Fig. 43.

Schon Knapp kam auf Grund seiner Versuche zu der Auffassung, daß die Farbe des Ultramarins durch Schwefel hervorgebracht werde und stellte die Ultramarinbildung der Herstellung von Goldpurpur, Rubinglas und Aventurin an die Seite. Er nahm allerdings eine besondere, schwarz oder blau gefärbte Modifikation des Schwefels an. In neuerer Zeit hat sich vor allem Jos. Hoffmann (Wien)[30]) mit der Ultramarinfrage beschäftigt. Er konnte nachweisen, daß in den Aluminiumsilicium-Ultramarinen SiO_2 und Al_2O_3 vollkommen durch B_2O_3 ersetzbar sind und daß es für die Blaufärbung nur Bedingung ist, daß beim Brennen, wie schon Guckelberg[31]) gefunden hatte, ständig Natrium entzogen wird. In der Tat hat eine Schmelze aus B_2O_3 und Na_2S mit der annähernden Zusammensetzung $Na_2B_2O_7$ je nach der angewendeten Temperatur und Schmelzdauer eine gelbe, braune bis schwarzbraune Farbe. Nach einer Natriumentziehung bis zur Zusammensetzung $Na_4B_{10}O_7$ schlägt die Farbe in Grün um, und bei einer Zusammensetzung von $Na_2B_6O_{10}$ erhält man Ultramarinblau. Die Bildung dieser Polyborate hat aber eine Herabsetzung der Viskosität der Schmelze zur Folge und diese hält Hoffmann für den springenden Punkt der Blaufärbung. Es ist deshalb auch in diesem Falle die Wahl des Alkalis gleichgültig, während Calcium-, Strontium- und Bariumborate, die nur bei höheren Temperaturen schmelzbar sind, keine oder nur unvollkommene Ultramarinbildung zulassen. Ebenso wirkt auch ein Ersatz des Natriums durch Kalium, Lithium oder

Erdalkalien im gewöhnlichen Ultramarin aus dem gleichen Grunde ungünstig.

Blaue Schmelzen entstehen auch, wenn man Rhodankalium vorsichtig entwässert und dann zur Rotglut erhitzt. Dabei bilden sich oft Sublimate von Schwefel und ebenso ist Schwefel aus der erkalteten Schmelze nachträglich extrahierbar.

Weiter kann man eine blaue Schmelze erhalten, wenn man in einem Porzellantiegel Phosphorsalz erhitzt und gleichzeitig Na_2S und P_2O_5 einträgt. Bei einer bestimmten Zusammensetzung der Schmelze beobachtet man bei 900° eine himmelblaue Färbung, die allerdings beim Abkühlen wieder verschwindet.

Auch $CaSO_4$ kann beim Glühen eine schwach blaue Farbe annehmen.

Endlich löst sich bekanntlich Schwefel in rauchender Schwefelsäure mit blauer Farbe. Zwar ist diese Färbung auf die Bildung von S_2O_3 geschoben worden (Siehe S. 512), doch weist Hoffmann mit Recht darauf hin, daß sie ebenfalls durch Dissoziation des sehr labilen Sesquioxydes, also durch Schwefel bedingt sein könne, ohne daß dieser analytisch oder mikroskopisch sich nachweisen lassen müsse.

Übrigens ist es Wo. Ostwald[32]) ebenso auch gelungen, beim Erhitzen der Boraxperle mit etwas Ammoniumsulfid in der Reduktionsflamme blau- bis gelbgrüne Färbungen zu erhalten, und beim Kochen von Glyzerin mit Schwefel oder Auflösen von Schwefel in geschmolzenem, sehr reinem Paraffin beobachtete er, wenn auch sehr vorübergehend, das Auftreten von stahlblauen Färbungen.

Wo. Ostwald[33]) hat bei seinen Untersuchungen über die Abhängigkeit der Farbe disperser Systeme vom Dispersitätsgrade allgemein feststellen können, daß sich mit zunehmendem Dispersitätsgrade das Absorptionsmaximum disperser Systeme noch Farben kleinerer Wellenlänge, also nach Violett zu, verschiebt. Speziell beim Schwefel konnte er dies durch sein Verhalten in Glyzerin sehr schön nachweisen, da die Farbe des Glyzerins, das mit Schwefel erhitzt wurde, von blauviolett, über blau, grün, gelbbraun nach rotbraun sich verschiebt. Auch die Odénschen Schwefelsole folgen dieser Regel.

v. Weimarn[34]) erörtert für die Erklärung des blauen Schwefels zwei Möglichkeiten: entweder ist die blaue Farbe durch den dispersen Zustand des Schwefels bedingt oder es liegt eine besondere Modifikation des Schwefels vor, bzw. der Schwefel ist in einer besonderen Bindung in den blaugefärbten Substraten oder Lösungen enthalten.

Neuerdings hat dann v. Weimarn[35]) die beim Auflösen von Schwefel in Glyzerin und Äthylenglycol bei höherer Temperatur auftretenden Farben nochmals eingehend untersucht und hat gezeigt, daß die Lösung von rhombischem Schwefel in den genannten Lösungsmitteln unter 160° farblos ist, daß dagegen oberhalb 160° eine blaue Farbe auftritt, deren Intensität mit steigender Temperatur und Konzentration der Lösungen zunimmt. Die Färbung ist reversibel, d. h. verschwindet beim Abkühlen und tritt beim Wiedererhitzen wieder auf, solange die Lösungsmittel nicht durch die Erhitzung unter Dunkelfärbung zersetzt werden. Die blauen Lösungen sind vollkommen klar und ohne Opaleszenz, es handelt sich also nicht um kolloide, sondern um molekulardisperse Lösungen. Die Farbe tritt auch bei Luftabschluß durch Wasserstoff auf, sie wird durch Säuren verhindert, durch Alkalien dagegen verstärkt.

Ja selbst in Alkoholen und Aceton erhält man bei Gegenwart von Natriumhydroxyd Blaufärbung, die um so intensiver wird, je höher die Temperatur ansteigt. Im übrigen ist es v. Weimarn gelungen, in Glyzerin durch Auflösung von Schwefel bei Gegenwert von Kaliumhydroxyd durch Einhaltung geeigneter Konzentrationen und Mengenverhältnisse, Lösungen von allen Farben des Spektrums zu erhalten. Nach seinen Befunden erklärt v. Weimarn die Entstehung der Färbungen durch Bildung von Sulfuraten, in denen die Bindung der Schwefelatome eine Schwächung erfahren haben. Er glaubt eine Stütze dieser Ansicht in der Tatsache zu erblicken, daß eine ganze Reihe von Alkalisalzen auch KCl, am intensivsten aber KSCN beim Schmelzen mit Schwefel blaue Färbungen annehmen. Auch die blauen Schwefellösungen in flüssigem Ammoniak und in SO_3 (S_2O_3 ?) und $H_2S_2O_7$ gehören hierher. Übrigens ist es möglich, diese Färbungen an disperse Niederschläge zu absorbieren, eine Tatsache, die darauf hinweist, daß die Ultramarinfärbungen auf einen Gehalt des Ultramarins an solchen gefärbten Sulfuraten zurückgeführt werden können.

Die mehr qualitativen, vergleichenden Untersuchungen von Weimarns haben, wie man sieht, doch schon einen recht wahrscheinlichen Hinweis auf die Ursache der gefärbten Schwefellösung gebracht. Um so größeres Interesse bieten aber quantitative Lichtabsorptionsmessungen und in Verbindung damit andere quantitative physikalisch-chemische Untersuchungen. Da ist zunächst die von N. Pihlblad[36]) im Zusammenhange mit den Svedbergschen Beweisen für die körperliche Existenz der Moleküle durchgeführte Lichtabsorptionsmessung zu erwähnen. Ein verhältnismäßig grobdisperses Sol zeigt eine sehr flache Absorptionskurve mit einem sehr wenig ausgesprochenen Maximum. Mit steigendem Dispersitätsgrade des Schwefels verschiebt sich dieses Maximum immer weiter ins Ultraviolett und wird immer größer, dann steigt die Absorptionskurve stark nach dem äußersten Ultraviolett zu an, ohne wieder abzufallen und nähert sich schließlich in den Solen höchster Dispersität kontinuierlich der für molekulardispersen Schwefel. Man findet also wieder einen vollkommen sprunglosen Übergang von einer kolloiden zur molekulardispersen Schwefellösung. Ein zweites Absorptionsmaximum aufzufinden ist Pihlblad selbst im Ultrarot nicht möglich gewesen.

Nun hat aber auch Wo. Ostwald im Verein mit R. Auerbach solche Absorptionsmessungen an gefärbten, namentlich blauen Schwefellösungen durchgeführt. Sie fanden, daß zum mindesten zwei, wenn nicht gar drei Absorptionsmaxima vorhanden seien. Auerbach[37]) untersuchte zunächst ein Schwefelsol, welches aus einer Natriumthiosulfatlösung durch Ansäuerung mit Phosphorsäure dargestellt worden war. Es wandelte seine Farbe von gelb über kreß, rot, veil nach blau; dann trat Fällung des Schwefels ein. Gelbe und rote Sole ließen sich leicht spektroskopisch messen und zeigten zwei Absorptionsmaxima, eins an der Grenze des Rot, das andere im blauviolett, die blauen Sole dagegen konnten wegen ihres hohen Schwarzgehaltes nicht genau gemessen werden. Nur konnte Auerbach an ihnen die Gültigkeit des Beer-Lambertschen Gesetzes erweisen, es war $l \cdot c = \text{konst}$, wobei l die Länge der Solschicht, c die Konzentration des Sols an Schwefel bedeuten.

Wo. Ostwald und Auerbach[38]) untersuchten eine blaue Lösung von Schwefel in $H_2S_2O_7$. Sie stellten zunächst durch kryoskopische Messungen fest, daß der Schwefel in diesem Lösungsmittel sowohl, als in SO_3-haltiger Pyroschwefelsäure das Molekulargewicht entsprechend S_2 besitzt, also unzweifelhaft molekulardispers gelöst ist. Dann konnten sie zeigen, daß beim Ver-

dünnen der blauen Lösung mit einer Schwefelsäure 1:1 sich die Farbe über grün, gelb, orange, rot, violett schließlich zu einem zweiten, aber schmutzigen und trüben Blau, ja manchmal sogar zu einem sehr trüben Grün verschiebt. Bei Gelb beginnt eine schwache Opaleszenz, und die folgenden Farben werden immer trüber, bis sich schließlich makroskopisch gelber Schwefel ausscheidet. Die Farbverschiebung folgt also durchaus nach der Ostwaldschen Farbendispersitätsgradregel. Spektrophotographische Messungen an den blauen Schwefellösungen in $H_2S_2O_7$ ergaben im sichtbaren Spektrum eine sich von etwa 530 $\mu\mu$ ab nach längeren Wellen hin erstreckende Absorptionsbande, im Ultraviolett eine zweite zwischen 320 und 370 $\mu\mu$ und endlich noch eine dritte, welche bei 240 $\mu\mu$ beginnt und ihr Maximum bei 230 $\mu\mu$ hat. Da nun das blaue Ultramarin eine ebenso reine Farbe besitzt, wie sie der Absorptionsbande der blauen Schwefellösung im sichtbaren Teile des Spektrums entspricht, so schließen die beiden Forscher, daß dieses Ultramarin seine Färbung von dem Schwefel S_2 hat. Zudem löst sich das blaue Ultramarin in $H_2S_2O_7$ mit völlig unveränderter Farbe auf.

Vergleicht man die Versuchsresultate Ostwalds und seines Mitarbeiters Auerbach mit denen Pihlblads, so zeigt es sich, daß die Lichtabsorptionsverhältnisse in den gefärbten Schwefellösungen doch noch nicht eindeutig ermittelt worden sind und erneute genaue quantitative Erfoschung erheischen (siehe später die Arbeit von Audubert über die Einwirkung des Lichtes verschiedener Wellenlängen auf Schwefelsuspensionen!).

Doch unterscheidet bereits v. Weimarn[35]) drei Gruppen von Schwefellösungen, deren blaue Färbungen auf verschiedene Ursachen zurückzuführen sind. Die Farbe der ersten Gruppe rührt von einer überaus feinen dunkelblauen Opaleszenz her, sie ist demnach nur im auffallenden Lichte wahrzunehmen, die Sole sind im durchfallenden Lichte gelb. Die zweite Gruppe umfaßt die Sulfurate, sie sind in der Durchsicht blau und molekulardispers. Zur dritten Gruppe endlich sind ziemlich grobdisperse Schwefelsuspensionen zu zählen, die auch im durchfallenden Lichte blau aussehen. Die Farbe rührt daher, daß von den Teilchen hauptsächlich gelbe (und rote) Strahlen zerstreut werden. Sie erscheinen schon für das bloße Auge trübe und grobheterogen.

Der kolloide Charakter der Odénschen Schwefellösungen gibt sich dadurch kund, daß sie den Tyndalleffekt zeigen. Mit seinem Tyndallmeter hat nun W. Mecklenburg[39]) an isodispersen Schwefelsolen feststellen können, daß bei hochdispersen Solen die Rayleighsche Formel $v = J \cdot \lambda^4 \cdot \text{const}$ bzw. $r = \sqrt[3]{J \cdot \lambda^4} \cdot \text{const}$, in der v das Volumen, r der Radius der kugelförmig gedachten Schwefelteilchen, J die Intensität und λ die Wellenlänge des Tyndalllichtes bedeuten, volle Gültigkeit hat. Wachsen die Schwefelteilchen, so hört die Gültigkeit der angeführten Formel auf und v wird bald proportional λ^3, was aber keinen physikalischen Sinn hat. Bei weiterer Vergrößerung der Teilchen gilt dann die Clausiussche Beziehung $v = J \cdot \lambda^2 \cdot \text{const}$, um endlich für grobdisperse Sole ebenfalls zu versagen. Die in den Gleichungen auftretende Konstante kann aus tyndallmetrischen Messungen allein nicht ermittelt werden, doch kann man in gleichkonzentrierten Solen des gleichen Stoffes, hier also des Schwefels, im gleichen Dispersionsmittel, hier Wasser, wenn die disperse Phase jeweils sich nur durch die Teilchengröße unterscheidet, die relative Teilchengröße berechnen, da in diesem Falle die Konstante dieselbe bleibt.

Das ultramikroskopische Bild der Raffoschen Schwefelsole zeigt wenig Charakteristisches. Die submikroskopischen Sole lassen Teilchen von gelblich weißer Farbe erkennen, die amikroskopischen nur einen bläulichen Lichtkegel, dessen Licht senkrecht zur Einfallsebene der Beleuchtungsstrahlen polarisiert ist[40]). Die Teilchen sind sehr schwer sichtbar und entziehen sich bei Bogenlichtbeleuchtung bereits, wenn sie die untere Grenze von etwa 20 $\mu\mu$ Durchmesser erreicht haben, der Beobachtung. Auch bei höchstdispersen Solen verschwindet der Lichtkegel nicht völlig.

Der Brechungsindex eines amikroskopischen Schwefelsols Fr (0,25 bis 0,20) ändert sich linear mit dem Schwefelgehalte, der Brechungsindex des Sols minus Brechungsindex des Dispersionsmittels ist dem Schwefelgehalt proportional $N_{Sol} = N_{Disp.} + K \cdot C$.

Koagulation. Die Einwirkung von Salzen auf die Schwefelsole beruht, wie Odén gezeigt hat, nur auf der Wirkung der Ionen; denn das so gut wie undissoziierte $Hg(CN)_2$ hat keine, $HgCl_2$ erst nach längerer Zeit eine Fällungswirkung, auch $CdCl_2$ und $CdBr_2$ wirken im Vergleiche mit dem Nitrat nur sehr schwach. Dabei ist die Ionenwirkung eine antagonistische. Kationen haben eine dispersitätsvermindernde (fällende), Anionen eine dispergierende (lösende) Wirkung; wird ein Elektrolyt in wachsender Menge zugesetzt, so überwiegt schließlich die Kationenwirkung die der Anionen, es tritt Koagulation ein. Daher kommt es auch, daß Salzsäure unter gewissen Umständen ein durch Chlorkalium erzeugtes Koagulum wieder aufzulösen vermag. Die quantitativen Verhältnisse werden später ausführlich besprochen werden. Weder mit der Zeit, noch nach häufig wiederholter reversibler Fällung der isodispersen Schwefelsole Fr (0,12 — 0,10) oder der Mischung der beiden isodispersen Sole Fr (— 0,30) + Fr (0,12 — 0,10) und Wiederauflösen der Fällung in Wasser, noch endlich nach Wiederauflösung des Koagulums in einer verdünnteren Elektrolytlösung als zur Koagulation erforderlich ist, tritt irgendwelche Änderung der Teilchenzahl des Soles ein. Sven Odén und Ohlon[40]) schließen daraus, daß auch im Koagulum die ursprünglichen Teilchen ihr individuelles Dasein behalten und nicht miteinander verschmelzen. Es ist dies zweifellos ein für die Deutung der reversiblen Fällung kolloider Lösungen äußerst wichtiger Befund.

Das Koagulum nimmt nun stets eine gewisse Menge des fällenden Elektrolyten mit. Zur Bestimmung dieser Menge bei reversiblen Fällungen (deren Teilchengröße nicht geändert wird, wenn aus einem Schwefelsol z. B. mit NaCl ein Koagulum erzeugt und dieses dann durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht wird) ermittelte Odén zuerst den Gesamtschwefel- und NaCl-Gehalt eines isodispersen Schwefelsols, erzeugte dann durch weiteren bemessenen NaCl-Zusatz ein starkes Koagulum, brachte dieses durch Temperatursteigerung teilweise wieder in Lösung und ermittelte in dem über dem verbliebenen Koagulum stehenden Sol den Schwefel- und NaCl-Gehalt. Ist zuerst vollkommene Koagulation eingetreten, so soll β die Salzmenge bedeuten, die von 1 g des Koagulums gebunden ist, A die Salzkonzentration des reinen, d. h. schwefelfreien Dispersionsmittels, S die Gewichtsmenge des in 100 ccm Sol enthaltenen Schwefels. Wird nun durch Temperaturerhöhung ein Teil des Koagulums gelöst, so ist in der überstehenden Flüssigkeit nicht mehr die Salzkonzentration A vorhanden; denn erstens wird ein Teil des Volumens durch eine gewisse Menge Schwefel eingenommen, zweitens bringt 1 g wieder in Lösung gegangener Schwefel β g NaCl mit in die Lösung.

Unter Zugrundelegung der Dichte 2 für den Schwefel berechnet sich so der NaCl-Gehalt der Flüssigkeit zu $A \cdot \frac{100 - S/_2}{100} + \beta S$ oder $A + \left(\beta - \frac{A}{200}\right) S$. Hiernach kann β berechnet werden. Für ein isodisperses Schwefelsol fand Odén die von der Gewichtseinheit Schwefel gebundene Menge des Koagulators β während der Koagulation konstant und von dem Gehalte des Dispersionsmittels an Koagulator unabhängig. Bei polydispersen Schwefelsolen dagegen ist β nicht konstant, sondern im Anfange der Koagulation, wenn noch der meiste Schwefel in Lösung ist, sind die gefundenen Werte für β bedeutend niedriger als die berechneten und gegen Ende der Koagulation höher. Weiter fand Odén, daß äquivalente Mengen von den Kationen der fällenden Salze von dem Koagulum gebunden werden; allerdings ermittelte

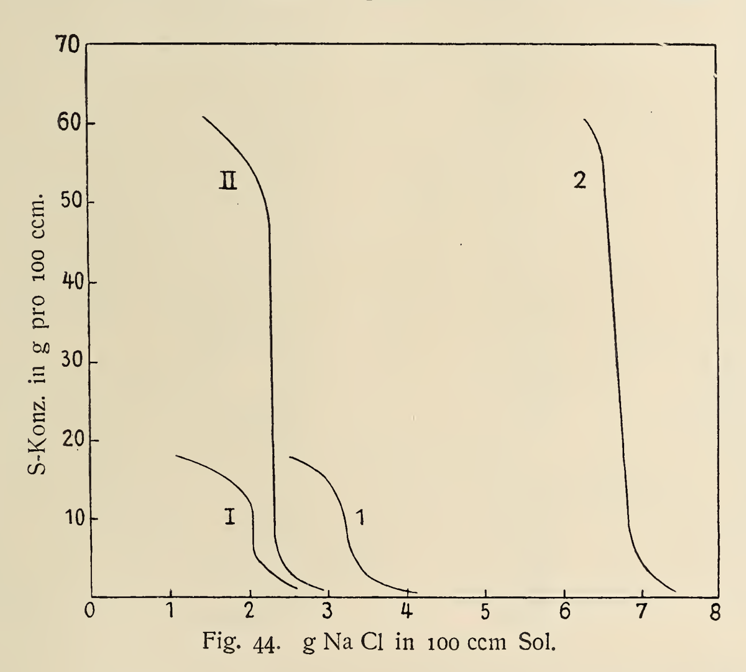
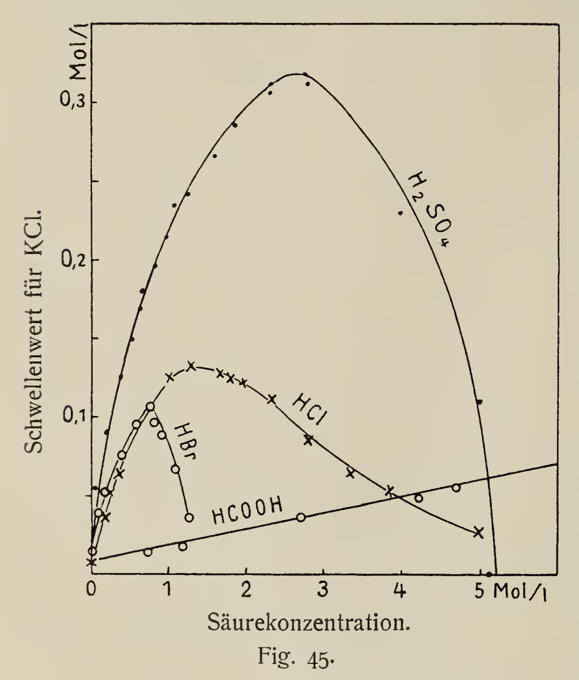


Fig. 44. g Na Cl in 100 ccm Sol.

er in dem gut abgepreßten Koagulum den Schwefel- und Salzgehalt direkt, wodurch der letztere, da ja die von dem Koagulum eingeschlossene Flüssigkeit mit analysiert wird, zu hoch ausfallen muß, aber annähernde Vergleichswerte sind immerhin mit diesem Verfahren zu erhalten.

Die Schwellenwerte der zur Koagulation erforderlichen NaCl-Konzentration ermittelte Odén nach einem eigenartigen Verfahren. Bei konstanter Temperatur versetzte er ein Schwefelsol nach und nach mit steigenden Mengen NaCl und bestimmte nach jedem Zusatze den Schwefel- und NaCl-Gehalt in dem über dem Koagulum befindlichen Sole. Die Abhängigkeit des Schwefelgehaltes von der Gesamtchlornatriumkonzentration (Kurven 1 und 2) und von dem Gehalte an freiem Chlornatrium (Kurven I und II) wird durch Fig. 44 veranschaulicht. Kurven 1 und I stammen von einem ziemlich ungleichkörnigen Sol und sind bei 16,65° aufgenommen, Kurven 2 und II von einem mehr gleichkörnigen bei 15,35°. Die Formen der Kurven sind nicht wesentlich verschieden voneinander, nur verschieben sie

sich um so weiter nach höheren NaCl-Konzentrationen, je größer der Schwefelgehalt ist, da vom Schwefel eine Menge Chlornatrium in der Größenordnung von hundertstel Grammen für 1 g S festgehalten wird und deshalb auch mit in das Koagulum übergeht. Der Schwellenwert für NaCl ist durch den Steilabfall der Kurve gegeben, er wird am einfachsten als Gesamtchlornatriumkonzentration angegeben. Wenn das Schwefelhydrosol vollkommen isodispers wäre, würde man eine senkrechte Gerade erhalten; der obere Teil der Kurve ist bedingt durch die Fällung der gröberen Teilchen, die einen niedereren Schwellenwert für NaCl haben, der untere Teil durch die Fällung der kleinsten Teilchen, die einen höheren Schwellenwert besitzen. Je polydisperser das Sol ist, um so flacher verläuft die Kurve, über ein um so weiteres Konzentrationsintervall erstreckt sich der Schwellenwert. Es ergibt sich zugleich aus dem Verlaufe der Kurve, daß während der Fällung eines isodispersen Schwefelsoles die Konzentration des übrig bleibenden Soles an NaCl konstant bleibt, daß immer mehr NaCl zugesetzt werden muß, bis die Koagulation vollständig ist, das Koagulum also NaCl verbraucht.



Säurekonzentration.
Fig. 45.

Es wurde oben bereits erwähnt, daß Salzsäure imstande ist, unter Umständen ein mit einem Salze erhaltenes Schwefelkoagulum wieder aufzulösen; dieselbe Wirkung üben auch andere Säuren aus. Auch diese Verhältnisse studierte Odén quantitativ, indem er eine bestimmte Säuremenge zum Sole zufügte und an diesem Sol dann den Schwellenwert für KCl ermittelte. Das Sol enthielt in 100 ccm 1,5 g Schwefel und 0,64 g NaCl. Die Schwellenwertsbestimmung führte er aber hier so aus, daß er eine KCl-Lösung bekannten Gehaltes zum Sol zutröpfelte, bis gerade Trübung eintrat. Da hier auch Zeitwirkungen eine Rolle spielen, bewirkte er das Zutröpfeln möglichst immer in derselben Zeit, und zwar 30 Sekunden, bei einer Temperatur zwischen 18 und 19°. Die Abhängigkeit des Schwellenwertes für KCl von der Art und Konzentration der Säure wird durch Fig. 45 erläutert. Es zeigt sich stets (ausgenommen bei Ameisensäure und Essigsäure) ein Maximum der Beständigkeit des Sols (also des Schwellenwertes). Nur der erste aufsteigende Teil der Kurven zeigt einen logarithmischen Verlauf und läßt sich durch eine der bekannten Adsorptionsgleichung entsprechende Formel $p = A \cdot m^{\beta}$ ausdrücken, in der p die Schwellenwertkonzentration des Koagulators, m die Säurekonzentration, A und β Konstanten bedeuten.

Durch die gleiche Titrationsmethode bestimmte Odén auch die Schwellenwerte für die verschiedensten Salze, die in beistehender

Tabelle zusammengestellt sind. Das molekulare Fällungsvermögen ist das Reziproke des in Mol/Liter ausgedrückten Schwellenwertes.

Fällungswirkung von Salzen auf Schwefelhydrosol.

5 ccm eines Soles mit einem Gehalte von 1,4 g Schwefel und 0,04 g NaCl in 100 ccm, mit 4 ccm Wasser verdünnt, wurden aus einer in 0,02 ccm geteilten Meßpipette mit den Salzlösungen tropfenweise versetzt, deren Konzentrationen so gewählt waren, daß 1—2 ccm zur Erzielung der Trübung genügten. Temperatur zwischen 18 und 20°.

Koagulierendes Salz	Schwellenwert		Molekulares Fällungsvermögen
	Proz.	Mol/l	
HCl	etwa 22	6	etwa 0,16
LiCl	3,877	0,913	1,1
NH_4Cl	2,325	0,435	2,3
$(NH_4)_2SO_4$	3,963	$^1/_2 \cdot$ 0,600	$2 \cdot$ 1,7
NH_4NO_3	4,044	0,506	2,0
NaCl	0,955	0,153	6,1
Na_2SO_4	1,249	$^1/_2 \cdot$ 0,176	$2 \cdot$ 5,7
$NaNO_3$	1,389	0,163	6,1
KCl	0,164	0,021	47,5
K_2SO_4	0,220	$^1/_2 \cdot$ 0,025	$2 \cdot$ 39,7
KNO_3	0,220	0,022	45,5
RbCl	0,192	0,016	63
CsCl	0,156	0,009	108
$MgSO_4$	0,112	0,0093	107,5
$Mg(NO_3)_2$	0,117	0,0080	125
$CaCl_2$	0,046	0,0041	245
$Ca(NO_3)_2$	0,066	0,0040	247
$Sr(NO_3)_2$	0,055	0,0025	385
$BaCl_2$	0,043	0,0021	475
$Ba(NO_3)_2$	0,057	0,0022	461
$ZnSO_4$	0,122	0,0756	13,2
$Cd(NO_3)_2$	0,117	0,0493	20,3
$AlCl_3$	0,059	0,0044	227
$CuSO_4$	0,157	0,0098	102
$Mn(NO_3)_2$	0,171	0,0096	105
$Ni(NO_3)_2$	0,816	0,0446	22,4
$UO_2(NO_3)_2$	0,690	0,0137	73

Es zeigt sich zunächst, daß das molekulare Fällungsvermögen mit der Wertigkeit des Kations stark ansteigt, doch ist es für $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ das gleiche, wie für $Ca^{\cdot\cdot}$, die Schwermetallsalze dagegen haben ein noch geringeres Fällungsvermögen als die Kaliumsalze und nur Kupfer-, Mangan- und Uransalze kommen den Magnesiumsalzen ungefähr gleich. Die Salze der Alkalimetalle reihen sich bezüglich des molekularen Fällungsvermögens in der Ordnung $Cs^{\cdot} > Rb^{\cdot} > K^{\cdot} > Na^{\cdot} > NH_4^{\cdot} > Li^{\cdot} > H^{\cdot}$, wobei die geringe Fällungswirkung des $H^{\cdot}$ besonders merkwürdig ist, da das Schwefelsol negativ geladen ist. Die Ordnung der Erdalkalisalze ist $Ba^{\cdot\cdot} > Sr^{\cdot\cdot} > Ca^{\cdot\cdot} > Mg^{\cdot\cdot}$. Wir haben also die bekannte lyotrope Reihe vor uns. Sie ordnet sich hier nach abnehmendem Atomgewicht. Der Einfluß der Anionen ist nur bei den Alkalisalzen zu erkennen. Hier finden wir die Reihe: $Cl' > NO_3' > \frac{SO_4''}{2}$ und es ergibt sich, daß die Schwefelsäure die geringste molekulare Fällungswirkung hat, was ja auch durch alle Versuche, an der Spitze durch Raffos Darstellungsverfahren des Schwefelsols bestätigt wird. Übrigens läßt sich aus Fig. 45 die

Anionenreihe um Br′, welches vor Cl′ zu stehen kommt, erweitern und wir können schließen, daß diese Reihe vervollständigt folgendermaßen aussieht: $J' > Br' > Cl' > NO_3' > \frac{SO_4''}{2}$ [42]).

Bei Natriumsalzen ist die gefällte Schwefelmenge ungefähr proportional der Elektrolytkonzentration, bei Magnesium-, Zink-, Chrom- und Aluminiumsalzen dagegen nicht.

Recht interessant sind die Gesetzmäßigkeiten, welche Humphrey D. Murray[43]) an den in obiger Tabelle zusammengestellten Schwellenwerten Odéns aufgefunden hat. Er konnte feststellen, daß das Gesetz $C = K \cdot N^n$ bzw. $\log C = \log K + n \log N$ für die Alkalikationen einschließlich H˙ bei überall dem gleichen Anion mit Ausnahme des Kaliumions (man vergleiche, daß Odén eine Sonderstellung von K˙ konstatierte) Gültigkeit hat. In der

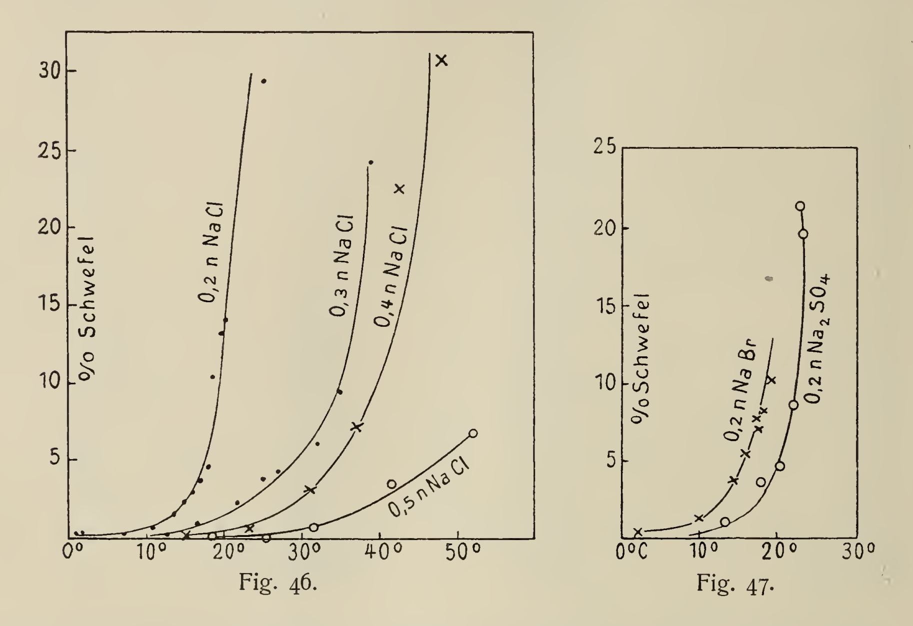


Fig. 46. Fig. 47.

Gleichung bedeutet C die Konzentration des Kations des fällenden Elektrolyten, N die Ordnungszahl desselben, n eine für das Schwefelkolloid ganz bestimmter Konzentration geltende Konstante, K eine Konstante, die vom Kolloid und dem Anion des fällenden Elektrolyten abhängig ist. Die speziellen Konstantenwerte für die Alkalikationen sind: K = 5,9 und n = — 1,64. Übrigens gilt das von Murray zugrunde gelegte Gesetz auch bei Fällungen anderer negativer Sole für Alkali- und Erdalkalikationen, beim positiven Fe_2O_3-Sol für die Halogenionen. Dagegen stimmt das Wertigkeitsgesetz von Whetham: $K^3 : K^2 : K$ nur dann, wenn auch obiges Gesetz gilt.

Daß ein von der Temperatur und der Konzentration der Elektrolyte abhängiges Gleichgewicht zwischen dem Koagulum und der kolloiden Schwefellösung besteht, geht eigentlich schon aus den bisherigen Betrachtungen hervor. Ein besonderes Studium dieses Gleichgewichts hat The Svedberg[44]) durchgeführt. Zu dem Zwecke stellte er sich ein nach Raffo gewonnenes und auf ganz bestimmten Elektrolytgehalt gebrachtes, von grobdispersen Teilchen befreites Schwefelsol her, brachte es auf bestimmte, syste-

matisch variierte Temperaturen und ermittelte für jede Temperatur den im Sol über dem Koagulum verbliebenen Schwefel- und Elektrolytgehalt. Dabei handelt es sich um wirkliche Gleichgewichte, denn es ergaben sich dieselben Werte, gleichgültig, ob sich die Versuchstemperatur von unten oder oben einstellt. Die Abhängigkeit der Solschwefelkonzentration für verschiedene Elektrolytkonzentrationen von der Temperatur zeigen Fig. 46 u. 47. Die Ab-

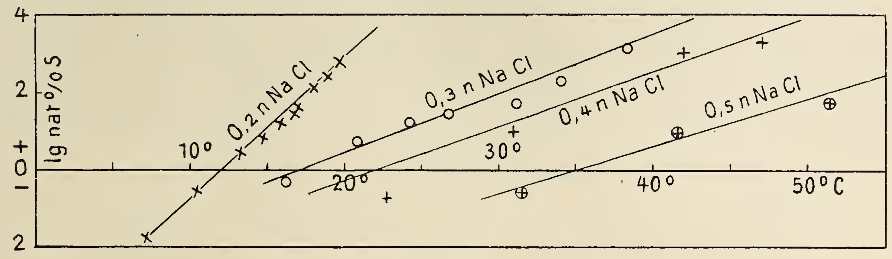


Fig. 48.

hängigkeit der Logarithmen dieser Konzentration von der Temperatur werden, wie Fig. 48 u. 49 zeigen, durch gerade Linien angegeben, deren Neigung für äquimolekulare Konzentrationen von Salzen verschiedener Anionen dieselbe ist. Man kann sonach das Gleichgewicht durch die Gleichung ausdrücken: $\ln C = K \cdot t$; $K = f(n)$ oder $C = e^{f(n) \cdot t}$, wo C die Schwefelkonzentration, t die Temperatur, n die Elektrolytkonzentration und K eine von dieser abhängige Konstante ist. Odén[45]) schreibt die Gleichung in der Form $\ln C = K(t - t_0)$ oder $C = e^{K(t-t_0)}$, fand aber, daß das Exponentialgesetz nur für isodisperse Sole gültig ist. Mit Zunahme der Elektrolytkonzentration nimmt die Konstante t_0 stark zu, während K eine geringe, aber deutliche Abnahme aufweist; mit abnehmendem Dispersitätsgrade, aber gleichbleibendem Salzgehalte nimmt K zu, während t_0 ebenfalls zunimmt.

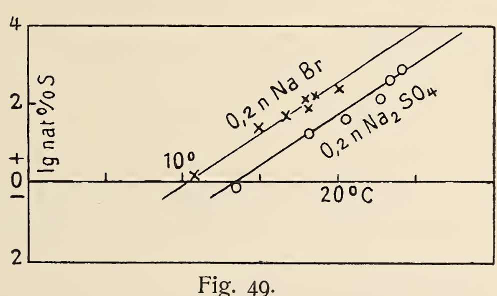


Fig. 49.

Diese Zunahme von t_0 bedeutet, daß es bei konstantem Salzgehalte bei einem submikroskopischen Sole einer bedeutend größeren Temperatursteigerung bedarf, um etwas von einem schon gebildeten Koagulum wieder in Lösung zu bringen, als bei einem amikroskopischen Sole. Um auch den Temperatureinfluß auf das Gleichgewicht nicht isodisperser Sole zu ermitteln, setzte Odén zuerst ein polydisperses Sol durch Mischen zweier isodisperser Sole mit verschiedener Teilchengröße und dann ein anderes polydisperses Sol durch Mischen einer ganzen Anzahl solcher isodisperser Sole zu gleichen Mengen zusammen. Es ergab sich, daß sich die einzelnen Exponentialkurven aneinanderreihen derart, daß bei dem zweiten synthetischen, polydispersen Sole eine Schlangenlinie entsteht, deren mittlerer Verlauf durch eine Gerade gekennzeichnet ist; Fig. 50 u. 51 zeigen diese Verhältnisse. Das Auftreten einer **Exponentialkurve** ist also ein Kriterium dafür, daß das Sol isodispers ist. Natürlich sind

diese Sole nur praktisch isodispers, und Odén hält es nicht für ausgeschlossen, daß bei einem Sole mit vollkommen gleich großen Teilchen das Temperaturgleichgewicht Koagulum/Sol durch eine senkrecht verlaufende Gerade gekennzeichnet wäre.

Der Schwellenwert W der Elektrolytfällung verschiebt sich linear mit steigender Temperatur zu höheren Werten nach der Formel $W_t = W_0 (1 + \gamma t)$, in der W_0 zu 0,015, γ im Mittel zu 0,00066 ermittelt wurde.

Irreversible Änderungen. Sehr verdünnte submikroskopische Schwefelsole scheiden selbst bei mehrmonatlichem Stehen keinen Schwefel ab, in konzentrierteren amikroskopischen Solen dagegen bilden sich nach und nach Kristalle rhombischen und auch monoklinen Schwefels aus. In einem solchen hatte sich täglich 0,06 Proz. des Schwefels kristallinisch ab-

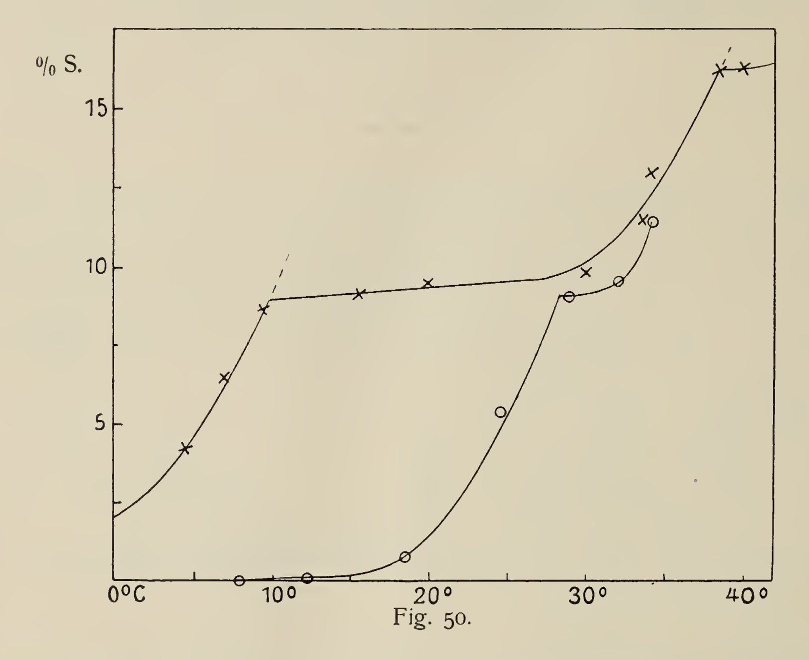


Fig. 50.

gesetzt, eine Menge, deren Bildung wenigstens zum größten Teile auf den Zusammentritt der Amikronen zu sichtbaren Kristallen zurückgeführt werden muß. Wie dargelegt wurde, sind die Elektrolytkoagulationen in der Hauptsache reversibler Natur, bei Kaliumsalzen kann man diese reversible Fällung aber nur bei vorsichtigem Zusatze der Salzlösung erhalten, und sie ist es auch nur im ersten Stadium der Fällung; mit der Zeit treten irreversible Zustandsänderungen des Schwefels ein. Wenn die Fällung mit Wasser allein nicht mehr zum Verschwinden zu bringen ist, kann man dies zunächst noch durch Säurezusatz erreichen; wartet man aber bis zum Absetzen des Koagulums, so erhält man beim Verdünnen mit Wasser nur ein stark getrübtes Sol, also eine starke Abnahme des Dispersitätsgrades. Oberhalb 80° treten auch durch Chlornatrium derartige irreversible Zustandsänderungen ein. Durch Alkalien wird der ursprünglich im Sole enthaltene, in CS_2 unlösliche Schwefel in solchen, der in CS_2 löslich und nur sehr verdünnte, trübe Sole zu bilden imstande ist, umgewandelt. Die Zeit τ (Minuten) bis zum Trübewerden des Soles hängt mit der Konzentration C (mmol/l) der Base (NaOH,

KOH, LiOH) folgendermaßen zusammen: $\frac{1}{\tau} = \text{Konst. } C^{\alpha}$, wo Konst. und α Konstanten (Konst. $= 27{,}07 \cdot 10^{-5}$; $\alpha = 1{,}5686$) bedeuten. Richtiger müßte C in der Konzentration der OH' ausgedrückt werden; denn Odéns Gesetz gilt nur für die gleich starken, angeführten Basen, nicht für Ammoniak. Für den Temperatureinfluß der Alkaliwirkung kommt man zu der Beziehung:

$$\frac{1}{\tau} = \text{Konst} \cdot e^{\beta t} \quad (\text{Konst} = 75{,}463 \cdot 10^{-4};\ \beta = 0{,}125).$$

Andere Darstellungsverfahren. Sowohl Ephraim und Piotrowsky[46]) als auch Julius Meyer[47]) fanden, daß Hydrazin und Hydrazinhydrat imstande sind, reichliche Mengen von Schwefel zu einer

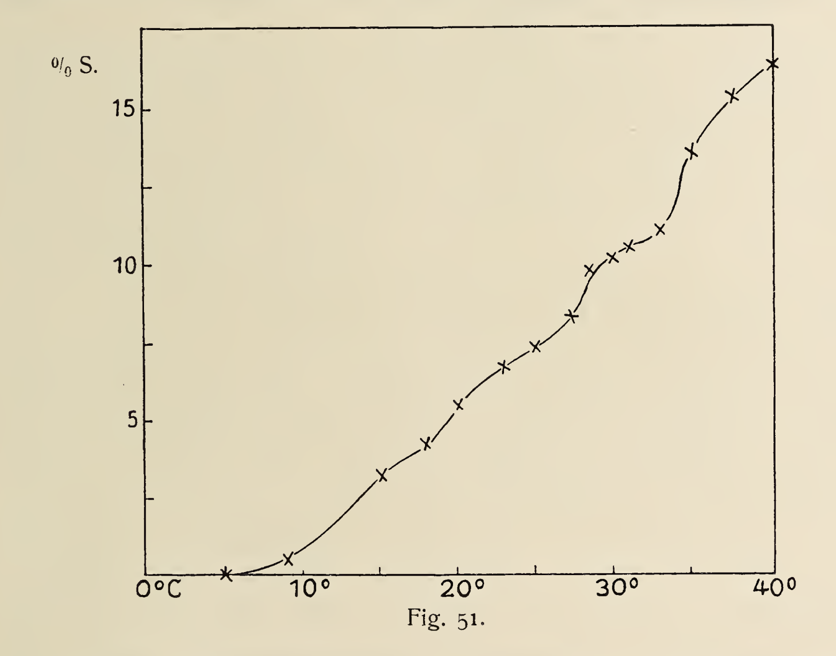


Fig. 51.

dunkelbraunen Flüssigkeit aufzulösen. Diese wird beim Eingießen in Wasser unter Bildung eines Schwefelsoles zersetzt. Meyer nimmt an, daß sich der Schwefel im Hydrazinhydrat analog einem Halogen in Alkali nach folgender Reaktion löst:

$$3\,H_2N \cdot NH_2OH + 3\,S \rightarrow 2\,H_2N \cdot NH_2SH + H_2N \cdot NH_2SO_3H \quad \text{oder}$$
$$6\,H_2N \cdot NH_2OH + 3\,S \rightarrow 2\,(H_2N \cdot NH_2)_2S + (H_2N \cdot NH_2)_2SO_3 + 3\,H_2O,$$

wobei gleichzeitig überschüssiger Schwefel zu Polysulfid gelöst wird. Die Bildung des Soles durch viel Wasser käme dann wie die in der Wackenroderschen Flüssigkeit ohne die reduzierende Mitwirkung des Hydrazins zustande.

Schutzkolloidfreie Schwefelsole lassen sich auch auf elektrischem Wege darstellen. Während die bisher beschriebenen Verfahren als Kondensationsverfahren bezeichnet werden müssen, bei denen der Schwefel sich aus einer optisch leeren Lösung zunächst im molekulardispersen Zustande bildet, dann sekundär sich die Einzelmolekeln zu Molekularkomplexen zusammen-

legen, die Molekularkomplexe aber nur bis zu amikroskopischer oder submikroskopischer Größe wachsen, sind die elektrischen meist Dispersionsverfahren, bei denen der Schwefel aus kompaktem Zustande in ultramikroskopische Zerteilung übergeht. Allem Anscheine nach ist aber dies von E. Müller und R. Nowakowski[48]) herrührende elektrische Verfahren ebenfalls ein Kondensationsverfahren. Diese Forscher schmolzen auf einem muldenförmigen Platinblech Schwefel auf, benutzten dieses Blech als Kathode bei einer angelegten Spannung von 220 Volt und beobachteten, daß neben Wasserstoffentwicklung und Bildung von Schwefelwasserstoff ein milchähnliches Schwefelsol entstand; die Solbildung erfolgt ohne Funken, und Müller und sein Mitarbeiter nahmen deshalb an, daß kathodisch Schwefelanionen entstehen, die sekundär in elementaren Schwefel und niedrigerwertige Schwefelanionen zerfallen (vgl. bei kolloidem Tellur).

Die Methode von The Svedberg[49]) ist eine reine Dispersionsmethode. Da aber Schwefel den elektrischen Strom nicht leitet, bringt man ihn zum Zwecke der Zerstäubung in gekörnter Form neben dem Dispersionsmittel (z. B. Isopropylalkohol) in einen Konus aus Aluminium, der leitend mit der Stromquelle verbunden ist. Als andere Elektrode taucht ein isolierter Aluminiumdraht bis in die Schwefelkörner hinein. Als Stromquelle dient ein Funkeninduktorium mit parallel geschalteter Kapazität (Leydener Flasche). Bei eingeschaltetem Strom tritt ein Funkenspiel im Innern des Aluminiumkonus ein, wobei durch oszillatorische Entladung der Schwefel zerstäubt.

Theoretisch interessant sind allgemeine Methoden von v. Weimarn[50]), die auch beim Schwefel nicht versagen, aber nur zu sehr verdünnten, teils flüssigen, teils festen kolloiden Lösungen führen. Dabei spielen sich Kondensations- und Dispersionsvorgänge ab. Wenn man eine gesättigte Lösung von Schwefel in Äthylalkohol (sie enthält 0,94 Proz. S) in einem Probierglase in flüssige Luft taucht, so entsteht eine feste, stark opaleszierende, aber durchsichtige, suspensoide Schwefellösung (Kondensation). Bei langsamem Erwärmen, am vorteilhaftesten durch Eintauchen des Probierglases in 20^0 warmen Alkohol, wobei man das Glas heftig schüttelt, vollzieht sich eine allmähliche Dispersion bis zur Lösung des Schwefels, mit schön blauvioletter Opaleszenz. Verwendet man verdünntere (0,02 proz.) alkoholische Schwefellösung, so entsteht beim Eintauchen in flüssige Luft eine wasserklare, feste, offenbar übersättigte Lösung. Bei langsamem Erwärmen tritt dann durch Aufhebung der Übersättigung infolge Verringerung der inneren Reibung Kondensation und Opaleszieren ein, bei weiterem Erwärmen aber folgt eine Dispersion bis zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Der Vorgang ist genau derselbe wie bei der Darstellung des Goldrubinglases: Im Schmelzflusse des Glases haben wir eine Lösung des Goldes vor uns; kühlen wir schnell ab, so erhalten wir, da durch ungeheures Wachsen der inneren Reibung eine Kondensation unmöglich gemacht wird, eine übersättigte, feste Lösung. Kühlen wir aber sehr langsam ab oder erwärmen wir das starre Glas langsam, lassen es an, so kann die Kondensation, da die innere Reibung dies zuläßt, in Tätigkeit treten.

Flüssige, sehr verdünnte Schwefelhydrosole erhielt v. Weimarn[51]) durch Eingießen einer alkoholischen Schwefellösung in kaltes Wasser. Auch dieses Kondensationsverfahren ist allgemeiner Anwendung fähig. Es lassen sich danach wohl alle Stoffe in kolloide Lösung bringen, wenn man von ihnen zunächst in einem Lösungsmittel eine molekulardisperse verdünnte Lösung her-

stellt und diese dann in ein mit dem ersten vollständig mischbares zweites Lösungsmittel eingießt, in dem der betreffende Stoff praktisch unlöslich ist.

Aber auch an reinem Schwefel konnte v. Weimarn[52]) Zustände verschiedener Dispersität verwirklichen. Er goß geschmolzenen, auf über 400^0 erhitzten Schwefel in dünnem Strahle in flüssige Luft ein und erhielt glasartige, feine Fäden, die hart und brüchig waren. Nach Entfernung aus der flüssigen Luft werden diese zunächst sehr elastisch wie Kautschuk, sind im durchfallenden Lichte klar hellgelb, im auffallenden hellgrau, ohne eine Spur von Opaleszenz. Nach ungefähr einer halben Stunde werden die Fäden durchscheinend trübe und bestehen aus plastischem, viskosen Schwefel. Die Plastizität verliert sich nach 24 Stunden, die Fäden werden brüchig und vollkommen undurchsichtig. Ihr Bruch ist hellgelb, sie sind in CS_2 nicht merklich löslich. Die Erscheinungen sind dadurch bedingt, daß zunächst ein Glas von höchster Dispersität der Teilchen (die Weimarn in allen Stadien als kristallinisch ansieht) entsteht, deren Dispersitätsgrad aber mit der Zeit immer mehr abnimmt. Mit anderen Worten handelt es sich zunächst um eine überkaltete Schmelze mit unendlich großer innerer Reibung, ein Glas; mit zunehmender Temperatur nimmt die innere Reibung der Schmelze ab, es tritt der elastische, dann der plastische Zustand auf, und endlich setzt ein sichtbarer Kristallisationsvorgang ein.

Elastischen Schwefel konnte Iredale[53]) übrigens auch auf chemischem Wege erhalten, nämlich durch Einwirkung von 70 g konzentrierter Salpetersäure auf 150 g fein pulverisiertes Natriumthiosulfat. Es erfolgt eine heftige Reaktion unter Entwickelung von Stickoxyden und schwefliger Säure. Der ausgeschiedene Schwefel ist wie Gummi elastisch und gelb durchscheinend. Bei 0^0 wird er etwas brüchig und verliert seine Durchsichtigkeit. Beim Erwärmen in heißem Wasser kehren die elastischen Eigenschaften zurück. Die Elastizität verschwindet aber nach 24 Stunden und der Schwefel geht in den kristallinischen Zustand über. Iredale bezeichnet den elastischen Schwefel als die Gelform des Schwefels.

Nach Dittler[54]) entsteht beim Ausziehen von stark verwittertem Schwefelkies, Markasit oder Magnetkies mit Wasser eine milchige Flüssigkeit, die mit rötlicher Farbe durchscheint. Auch künstlich läßt sich die gleiche Zersetzung herbeiführen durch Behandlung der genannten, fein gemahlenen Mineralien in unverwittertem Zustande mit Wasserdampf im Kohlendioxydstrome. Die milchige Flüssigkeit ist ein lyophobes Sol des Schwefels.

Weiter ist es v. Weimarn und Utzino[55]) gelungen, durch eine Dispersionsmethode zu kolloiden Schwefellösungen zu gelangen, die relativ haltbar sind. Sie zerrieben zunächst 0,1 g rhombischen Schwefel mit 0,9 g reinstem Traubenzucker im Achatmörser eine Stunde lang; dann zerkleinerten sie von dieser Mischung 0,2—0,3 g weitere zwei Stunden auf die gleiche Weise und brachten endlich 0,15 g des Gemisches in 100 ccm reinsten Wassers. Nach Filtration durch ein Filter von Schleicher u. Schüll Nr. 602 extra hart, welches gröbere Schwefelteilchen zurückhält, erhielten sie ein Sol, welches in der Durchsicht rötlich-orange, in der Aufsicht weißlich-blau opaleszierend war und im Maximum sich über 7 Monate hielt. An diesem Sole nahmen v. Weimarn und Utzino Messungen der Lebensdauer nach Zusatz verschiedener Elektrolyte systematisch variierter Konzentration vor. Es ergab sich, daß bei allen Elektrolyten mit Ausnahme von KNO_3, welches mit steigender Konzentration die Lebensdauer des Soles immer mehr vermindert, die Lebenskurve mit steigen-

der Elektrolytkonzentration durch ein Maximum, bei Rhodaniden sogar durch zwei Maxima geht. Da der Schwefel im Sol negativ geladen ist, wird mit steigender Wertigkeit des Kations des zugesetzten Elektrolyten dieses Maximum nach niedrigeren Elektrolytkonzentrationen verschoben.

Endlich hat neuerdings Gutbier[56]) durch eine thermische Synthese, d. h. durch Dispersion und Kondensation ein Schwefelsol hydrophober Natur darzustellen vermocht. Er überhitzte in Quarzgefäßen reinsten Schwefeldampf und leitete diesen in reinstes Wasser ein. Neben plastischem Schwefel und wenig auf der Wasseroberfläche schwimmenden, gröberen Schwefelteilchen entsteht so ein weißes, milchigtrübes und undurchsichtiges Schwefelsol, welches im frischen Zustande oder unter Luftabschluß aufbewahrt etwas nach Schwefelwasserstoff riecht: Es ist etwa 2—6 Wochen haltbar, hydrophob und polydispers. Neben H_2SO_4 und SO_2 enthält es noch 0,082 bis 0,009 Pentathionsäure, die nach der Foersterschen Methode bestimmt wurden. Andere Polythionsäuren konnten in nennenswerten Mengen nicht nachgewiesen werden. Zusatz von Schutzkolloiden zum kondensierenden Wasser erhöhen die Beständigkeit nicht wesentlich. Elektrolyte haben im allgemeinen eine geringe Koagulationsgeschwindigkeit. Salzsäure hat eine stärkere Fällungswirkung als Schwefelsäure, $K^{\cdot}$ eine stärkere als $Na^{\cdot}$ (siehe Odén). Lanthanchlorid in 0,1-normaler Lösung fällt am schnellsten. Alle Fällungen sind irreversibel. Dadurch wird der hydrophobe Charakter des Schwefels erwiesen.

Beim Vergleich der nach Wackenroder, Selmi, Raffo und Odén einerseits und der nach Weimarn durch Eingießen einer molekulardispersen Schwefellösung in viel Wasser andererseits hergestellten Schwefelsole haben nun Bary[57]) und Freundlich und Scholz[58]) übereinstimmend feststellen können, daß die ersteren mehr lyophiler Natur sind und ihre Beständigkeit unzweifelhaft der Gegenwert der Pentathionsäure zu verdanken haben. Erstens werden diese Sole in der Wärme klarer und beständiger, während beim Abkühlen sich der Schwefel reversibel ausscheidet, und die klaren Sole lassen unter dem Ultramikroskop nur sehr wenig sichtbare Teilchen erkennen. Bary nimmt an, daß beim Abkühlen ebenso wie bei der reversilben Koagulation durch Elektrolyte eine reversible Teilchenvergrößerung eintrete (man vergleiche hierzu die Arbeit von Odén und Ohlon!). Dann weiter brauchen diese Sole, wie Freundlich feststellte, zur Fällung relativ hohe Elektrolytkonzentrationen, und die Alkalikationen ordnen sich bezüglich ihrer Schwellenwerte nach der lyotropen Reihe, weil sie die Hydratation des Schwefelsols entsprechend ihrer eigenen Hydratation verändern. Daß die Pentathionsäure als Stabilisator wirkt, wies Freundlich dadurch nach, daß die Sole relativ beständig gegen Wasserstoffionen sind, die die Pentathionsäure nicht zerstören, dagegen durch Hydroxylionen in die unbeständigeren, lyophoben Schwefelsole verwandelt werden, weil durch ihre Wirkung die Pentathionsäure zersetzt wird. Ebenso zerstört H_2S die Pentathionsäure und bewirkt die gleiche Umwandlung des Schwefelsols. Endlich ist die Pentathionsäure aus diesen Solen nur schwer und nicht vollkommen auszuwaschen und ist durch NaOH etwa im Ultrafiltrat nachweisbar, da sie durch Alkali in Schwefel und $Na_2S_2O_3$ zersetzt wird, und letzteres mit J_2 sich bestimmen läßt. Freundlich konnte so nachweisen, daß auf 1 g Schwefel 0,1—0,7 Millimole Pentathionsäure adsorbiert werden. Immer wenn bei einer Reaktion sich neben Schwefel Pentathionsäure bildet, entsteht ein lyophiles Sol, z. B. auch bei der Zersetzung von S_2Cl_2 durch H_2O: $5\,S_2Cl_2 + 6\,H_2O = 5\,S + H_2S_5O_6 + 10\,HCl$. Alle hydrophilen Sole, gleichgültig

nach welcher Reaktion sie dargestellt wurden, verhalten sich gegen Elektrolyte ganz gleichmäßig. Das Weimarnsche Sol ist hydrophob, es wird durch Elektrolyte irreversibel gefällt. Wie das hydrophile Sol ist auch dieses negativ geladen, die Elektrolyte wirken entsprechend der Wertigkeit ihrer Kationen, und zwar 10—20 mal so stark als auf das hydrophile Schwefelsol. Das Wasserstoffion reiht sich zwischen die Alkali- und Erdalkaliionen, Hydroxylionen sind verhältnismäßig wenig wirksam. Die Sole sind trübe und milchig und lassen im Ultramikroskop im Gegensatz zu den hydrophilen Schwefelsolen Einzelteilchen erkennen. Sie werden wahrscheinlich durch H_2S stabilisiert, denn Bary konnte durch Übersättigen einer sehr verdünnten SO_2-Lösung mit H_2S ein hydrophobes Schwefelsol darstellen. Freundlich hält es für wahrscheinlich, das in den hydrophilen Solen S_μ, in den hydrophoben S_λ enthalten ist Dann würde die Umwandlung von S_μ in S_λ durch OH' und H_2S begünstigt werden.

Übrigens zeigt sich ein noch beträchtlicherer Unterschied zwischen den hydrophilen und hydrophoben Schwefelsolen, wie Freundlich und Scholz[59]) feststellen konnten, in ihrem Verhalten gegen Elektrolytgemische. Wenn man dem hydrophoben Weimarnschen Sole solche Mengen von Elektrolyten zufügt, daß noch keine Koagulation eintritt, so werden die Koagulationswerte anderer Elektrolyte ohne Ausnahme herabgesetzt, und zwar um so mehr, je höher der Elektrolytgehalt des untersuchten Soles war. Bei den hydrophilen Solen zeigt sich dagegen ein starker Kationenantagonismus, z. B. $Mg^{\cdot\cdot}$ gegen $Li^{\cdot}$ und $Mg^{\cdot\cdot}$ gegen $H^{\cdot}$, d. h. wenn man zu diesen Solen ein Lithiumsalz oder eine Säure in einer zur Koagulation unzureichenden Konzentration zusetzt, wird der Koagulationswert der Magnesiumsalze um ein Vielfaches erhöht. Ja eine Elektrolytfällung kann durch Zusatz eines anderen Elektrolyten sogar wieder peptisiert werden (vergleiche die Arbeiten von Odén!).

Ein neueres Patent von Sarason[60]) zeigt, daß sich auch in nicht wässerigen Lösungsmitteln Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd zu feindispersem Schwefel umsetzen. Ob sich diese Reaktion aber unter Bildung von Polythionsäuren wie in Wasser vollzieht, ist vorläufig nicht zu sagen. Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff färben sich unter diesen Umständen zunächst orange, dann werden sie undurchsichtig gelb und setzen endlich den Schwefel als Bodensatz ab. Wird dieser unter Sauerstoffabschluß abfiltriert, vorsichtig getrocknet und aufbewahrt, so löst er sich in Wasser, Glyzerin und Fetten kolloid auf.

Es ist eine bekannte, namentlich von Perrin quantitativ untersuchte Tatsache, daß disperse Phasen sich durch gewisse Elektrolyte umladen lassen. Auf dieser Wirkung beruht ja auch die Erscheinung der unregelmäßigen Reihen. Mukherjee und Roy[61]) haben nun am Weimarnschen hydrophoben Schwefelsole feststellen können, daß diese Umladung entweder durch chemische Reaktion des positiven Ions des Elektrolyten mit dem Stoff der dispersen Phase oder durch Adsorption desselben eintreten kann. Chemische Umladung erfolgt durch $HgCl_2$, $AgNO_3$ und $C_6H_5NH_3Cl$, kenntlich durch Farbenänderung des Sols. Adsorptiv wird es umgeladen durch $Th(NO_3)_4$. Die durch Adsorption umgeladenen Schwefelsole sind beständiger als das ursprünglich negativ geladene Schwefelsol; die chemisch umgeladenen sind dagegen viel unbeständiger. Alkali- und Erdalkalisalze laden niemals um, sie fällen nur. Die durch Alkalisalze gefällten Koagula behalten meist eine geringe negative Ladung.

Bei seinen Untersuchungen über die Wirkung des Lichtes auf Suspensionen benutzte Audubert[62]) auch Schwefelsole, die er einmal durch Einwirkung von Säuren auf Lösungen von Thiosulfat herstellte. Die Alterung dieser Sole ist durch ihre Farbänderung gekennzeichnet. Sie sind zuerst rot durchsichtig, werden mit der Zeit blau und schließlich violett. Dann setzt sich der Schwefel ab und wird nach längerer Zeit kristallinisch. In der Hauptsache gewann er seine Schwefelsole auf physikalischem Wege, indem er zu einer Lösung von Schwefel in Aceton bei gewöhnlicher Temperatur einige Tropfen Wasser setzte. Es entsteht eine weiße Trübung, die in der Durchsicht schnell blau und violett wird und endlich den Schwefel ausscheidet. Die Alterung geht hier viel schneller vonstatten als bei dem auf chemischem Wege dargestellten Solen. Setzt man zu der vom Schwefel geklärten Lösung wieder einige Tropfen Wasser, so beobachtet man wieder die gleiche Erscheinungsfolge, aber mit geringerer Geschwindigkeit. Fährt man nach jedesmaliger Klärung durch Absetzen des ausgeschiedenen Schwefels in derselben Weise fort, so erhält man zum Schlusse, da die Alterung immer langsamer erfolgt, eine blau durchsichtige Flüssigkeit. Übrigens ist es möglich, die jeweilig entstehende Trübung durch Erwärmung wieder zum Verschwinden zu bringen, da durch diese Maßnahme eine Löslichkeitserhöhung des Schwefels eintritt.

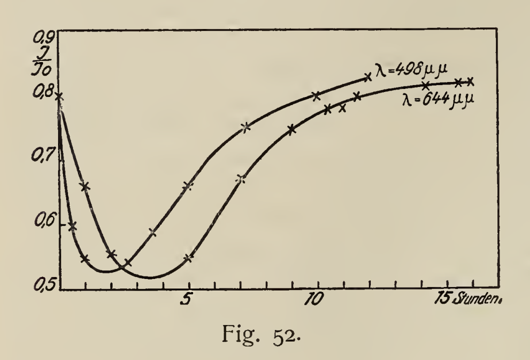


Fig. 52.

Die beschriebenen Alterungserscheinungen hat nun Audubert durch Lichtabsorptionsmessungen verfolgt und weiter die Beeinflussung der Alterung durch Licht verschiedener Wellenlänge studiert. Verfolgt man $\frac{J}{J_0}$, d. h. das Verhältnis der Intensität des durch die Suspension gegangenen Lichtes zur Intensität des beleuchtenden Lichtes mit der Zeit, so geht dieselbe durch ein Minimum und strebt dann in dem Maße, als die Flüssigkeit sich klärt, asymptotisch dem Werte 1 zu. Die Lage des Minimums ist von der Wellenlänge des beleuchtenden Lichtes abhängig, d. h. die Alterung des Schwefelsols wird von Licht verschiedener Wellenlängen in verschiedenem Maße beeinflußt (Fig. 52). Ähnliche Kurven ergeben sich für die Abhängigkeit des n von der Zeit in der Rayleighschen Gleichung $\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{A}{\lambda^n}}$. Ein genaueres Studium des absteigenden Astes der genannten, für Licht verschiedener Wellenlängen aufgenommenen Kurven zeitigte für die Funktion $n = f(t)$ den Ausdruck $n_0 - n = K \cdot t^\beta$ oder $\log(n_0 - n) = \log K + \beta \log t$. Dabei stellte es sich heraus, daß die Konstante β unabhängig von der untersuchten Wellenlänge und von der Darstellung des Schwefelsols gleich 0,26 war. Diese ist vielmehr nur abhängig von dem Stoffe der dispersen Phase (Fig. 53 u. 54). Der Einfluß der Wellenlängen des beleuchtenden Lichtes ist nun derart, daß kurze Wellen die Alterung des Sols beschleunigen, lange sie dagegen verzögern. Strahlen, die die Alterung unbeeinflußt lassen, unter deren Einfluß also

die Alterung wie im Dunkeln vor sich geht, haben die Wellenlängen $\lambda = 580$ bis 600 $\mu\mu$. Die Form der Kurven läßt darauf schließen, daß die Alterung der Schwefelsole zunächst bis zum Kurvenminimum in einer Zunahme des Diameters d der kugelförmigen Schwefelteilchen durch Abscheidung des zuerst noch in molekulardisperser Lösung befindlichen Schwefels auf den schon ausgeschiedenen Schwefelteilchen besteht, und daß dann die einzelnen Teil-

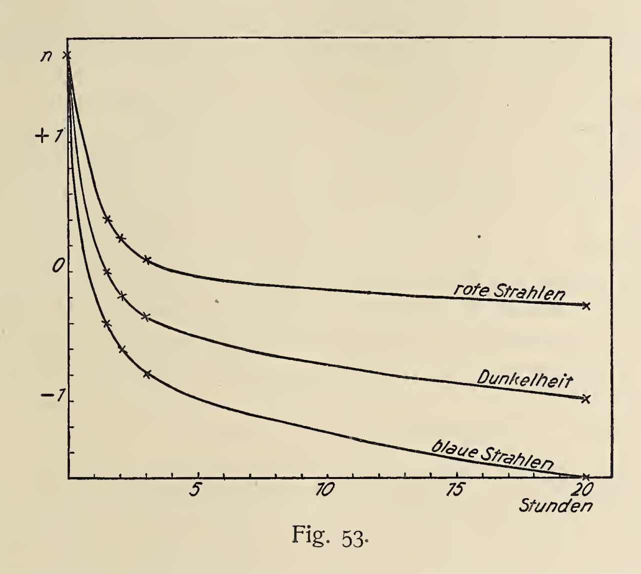


Fig. 53.

chen sich aneinander heften, aggregieren, wodurch wieder eine Oberflächenverminderung eintritt, bis die hierdurch gebildeten Flocken sedimentieren.

Während der Alterung des Sols bleibt dessen Gesamtleitfähigkeit konstant; die Leitfähigkeit des Ultrafiltrates nimmt aber erst bis zu einem Minimum ab, wobei das Minimum in dem Augenblicke eintritt, wenn das Wachs-

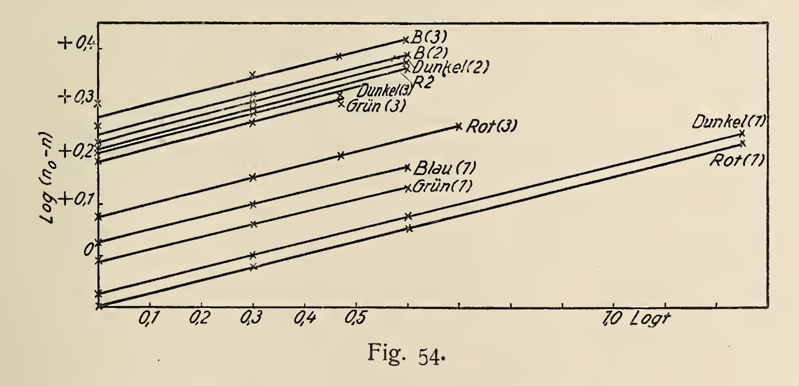


Fig. 54.

tum der Teilchen beendet ist, und steigt dann rapide, um asymptotisch einem Grenzwerte zuzustreben. Das Minimum wird am schnellsten bei Belichtung des Schwefelsols mit blauem Lichte, am langsamsten im roten Lichte erreicht. Bei Beleuchtung mit gelbem Lichte wird das Minimum in derselben Zeit erreicht wie im Dunkeln. Ganz der gleiche Gang ergab sich für die Beweglichkeit der Schwefelteilchen im elektrischen Potentialgefälle.

Mit steigender Konzentration eines Schwefelsols nimmt der Lichteinfluß ab, weil dann die äußeren Solschichten immer mehr das Licht absorbieren und zerstreuen, so daß die tieferen Schichten vor der Lichtwirkung geschützt werden. Umgekehrt werden die Sole um so lichtempfindlicher, je schneller ihre Alterung ohnehin vor sich geht. Temperaturerhöhung beschleunigt die Alterung.

Auch auf die Reaktion: $2\,H_2S + O_2 = 2\,H_2O + 2\,S$ wirken die verschiedenen Strahlenarten in dem gleichen Sinne wie auf die Schwefelsole.

Ein Vergleich dieser Verhältnisse mit dem Verhalten festen und molekulardispers gelösten Schwefels ergab folgende bemerkenswerte Parallelen: 1. Dünne Lamellen festen Schwefels und Schwefellösungen in Schwefelkohlenstoff zeigen ungefähr die gleichen Absorptionsspektra: das Minimum der Absorption liegt in der Nähe von $\lambda = 600\ \mu\mu$, derselben Wellenlänge, bei der die Schwefelsole am geringsten oder gar nicht beeinflußt werden. Also sind Lichtabsorption und Alterungsbeeinflussung durch Licht symbat. 2. Kurzwellige Strahlen verwandeln löslichen Schwefel in unlöslichen, während in der Dunkelheit der umgekehrte Vorgang sich vollzieht, der durch Temperaturerhöhung beschleunigt wird. 3. Die Leitfähigkeit des festen Schwefels wird um so mehr erhöht, je kleiner die Wellenlänge des Lichtes ist, mit dem der Schwefel beleuchtet wird.

Physikalische Untersuchungen an Schwefelteilchen, die in einem Gase schwebten, sind von Parankiewicz[63]) ausgeführt worden. Die Fallgeschwindigkeit solcher Teilchen regelt sich nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetze. Ferner besitzen die Teilchen Resonanzfarben, die von ihrer Größe abhängig sind. Die kleinsten Teilchen erscheinen blau, mit steigender Größe ändert sich die Farbe über grün, grüngelb, gelb bis zur weißgelben Eigenfarbe des Schwefels. Die Größenbestimmungen der Teilchen aus ihrer Farbe oder besser gesagt aus den selektiv von ihnen zerstreuten Farben und aus ihrer Fallgeschwindigkeit ergaben sowohl bei gewöhnlichem als vermindertem Drucke, sowohl im Argon als im Stickstoff übereinstimmende Werte. Durch Lichtwirkung, hervorgerufen durch einen sehr konzentrierten Strahl, werden die Teilchen zum einfallenden Strahle hin abgelenkt. Die Geschwindigkeit dieser Photophorese konnte gemessen werden, nachdem die Wirkung der Schwere durch eine entgegengesetzt gerichtete, elektrische Kraft kompensiert worden war. Es zeigte sich zunächst, daß die photophoretische Geschwindigkeit proportional der Strahlungsenergie ist. Dann aber konnte Parankiewicz feststellen, daß die Strahlungswirkung auf die kleinsten, blauen Teilchen sehr schwach ist, mit steigendem Radius der Teilchen grüner und gelber Farbe mehr und mehr wächst, auf Teilchen gelber Farbe vom Radius $27,8 \cdot 10^{-6}$ cm ein Maximum erreicht, um dann wieder abzunehmen und an Teilchen von einem Radius $> 4 \cdot 10^{-5}$ cm mit der Meßanordnung der Verfasserin nicht mehr nachweisbar zu sein. Die photophoretische Geschwindigkeit ist ferner umgekehrt proportional dem Drucke des die Teilchen umgebenden Gases. Da die Fallgeschwindigkeit der Teilchen in demselben Maße sich mit dem Drucke des Gases ändert, so folgt, daß der Quotient aus beiden Geschwindigkeiten oder die photophoretische Kraft auf ein frei schwebendes Teilchen bestimmter Farbe konstant und vom Drucke unabhängig ist. Somit ist die Photophorese eine direkte und unmittelbare Wirkung des Lichtes.

Schwefelsole mit Schutzkolloiden. Der erste, der Schutzkolloide im allgemeinen und im besonderen auch zur Darstellung von Schwefelhydrosolen anwendete, war Lobry de Bruyn[64]). Er benutzte Gelatine als Schutzkolloid. Man mischt 10 ccm einer 20proz. Gelatinelösung mit 5 ccm einer 0,4normalen Natriumthiosulfatlösung. Hierzu gibt man bei 25—30^0 eine Mischung von 10 ccm der gleichen Gelatinelösung mit 5 ccm einer 0,4normalen Salzsäure. Ein Drittel der Mischung bleibt sich selbst überlassen, ein zweites Drittel wird auf 10 bis 15^0, der Rest auf 0^0 abgekühlt. Ein Vergleich der drei Teile mit einer gleichen Mischung ohne Gelatinezusatz zeigt, daß diese sich am schnellsten trübt, während die gelatinehaltigen zur Trübung mit fallender Temperatur immer längere Zeit brauchen, die bei 0^0 gehaltene gelatinehaltige Mischung trübt sich erst nach $^1/_4$ Stunde.

Himmelbauer[65]) brachte in gelbe Schwefelammoniumlösung Stücke reiner Gelatinegallerte und beobachtete, daß diese zunächst eine olivgrüne Färbung annehmen, nach einigen Stunden zu opaleszieren beginnen und dann nach und nach von der Peripherie bis ins Innere weiß werden, während der Geruch nach Schwefelammonium verschwindet und schließlich nur den Geruch nach Ammoniak zurückläßt. Agar-Agar hat eine geringere Schutzwirkung als Gelatine, hier scheidet sich aus der Flüssigkeit selbst fein verteilter Schwefel aus. Gelatine- und Agar-Gallerten trüben sich auch, wenn sie in Schwefelwasserstoffwasser eingelegt werden. Die Reaktion vollzieht sich auch im Dunkeln, während Schwefelwasserstoffwasser für sich vollkommen klar bleibt. Himmelbauer nimmt an, daß die genannten Gallerten die Schwefelausscheidung katalytisch beschleunigen, dagegen weist R. Liesegang[29]) darauf hin, daß wohl ein Säuregehalt der Gelatine die Beschleunigung der Schwefelausscheidung bedingt. Liesegang brachte übrigens ebenfalls durch Säuren wie Lobry de Bruyn in Gelatineschichten Schwefel zur Ausscheidung, nur ließ er eine mit Natriumthiosulfat versetzte Gelatinelösung in dünner Schicht erstarren und brachte auf diese Tropfen einer 20proz. Zitronensäurelösung auf. Über die dabei auftretenden Farben ist bereits früher (S. 644) berichtet worden.

Lobry de Bruyn[65]) konnte übrigens auch feststellen, daß eine starke Zuckerlösung die Ausscheidung von Schwefel aus einer mit HCl angesäuerten Thiosulfatlösung verlangsamt, also eine Schutzwirkung ausübt, allerdings eine viel geringere als Gelatine.

Karamelierter Zucker scheint eine größere Schutzwirkung zu besitzen, wenigstens benutzt ihn Paul Mochala[67]), ein disperses Schwefelpräparat zu gewinnen. Er erhitzt 1 Teil Schwefel mit 3 Teilen Zucker und erhält einen sogenannten Schwefelzucker, der erkaltet und mit Wasser ausgelaugt unter Schwefelwasserstoffentwicklung eine von Schwefel trübe Flüssigkeit gibt. Durch Einleiten von Luft bei 40^0 in diese Flüssigkeit und nachheriges Stehenlassen scheidet sich angekohlter Zucker aus, der hauchartig mit Schwefel überzogen ist. Das getrocknete Präparat stellt ein mehlartiges Pulver von gelblichgrauer Farbe dar, das sich leicht im Wasser suspendiert.

Übrigens benutzt ein Patent von Sarason[68]) Glyzerin, um durch Einwirkung von Säuren auf Thiosulfat oder durch Umsetzung von Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd kolloiden Schwefel zu erzeugen, doch scheint die Schutzwirkung des Glyzerins nicht sehr groß zu sein, da in der Patentschrift nur von einer tagelang und länger (?) beständigen, weißen Emulsion die Rede ist.

Technisch von Bedeutung und auch wissenschaftlich interessant sind Präparate, die reversibel in festen Zustand übergeführt werden können und bis 95 Proz. Schwefel enthalten, nach den der Firma v. Heyden[69]) und Kelber und Schwarz[70]) patentierten Verfahren hergestellt. Die erstgenannte Firma benutzt Eiweiß, eiweißähnliche Stoffe und deren Spaltungs- und Abbauprodukte, z. B. Lysalbinsäure als Schutzkolloide. Durch irgendeine Reaktion wird elementarer Schwefel erzeugt, z. B. ein Polysulfid durch Essigsäure oder Natriumsulfid durch SO_2 zersetzt. Sobald die Flüssigkeit sauer reagiert, fällt Schwefel im Gemisch mit Eiweißstoffen als Niederschlag aus, der ausgewaschen und durch Zusatz von Alkalien bis zur neutralen oder höchstens ganz schwach alkalischen Reaktion in kolloide Lösung gebracht wird. Diese Lösung kann man, wenn nötig, auch noch dialysieren und eindampfen oder mit Alkohol, Alkohol und Äther, oder Aceton ausfällen und gewinnt dann einen weißgrauen Rückstand, der in Wasser zu einer milchigen, im durchfallenden Lichte bläulich erscheinenden Flüssigkeit löslich ist. Der Dispersitätsgrad des Schwefels scheint also nicht allzu hoch zu sein. Kelber und Schwarz benutzen Glutin oder dessen Abbauprodukte als Schutzkolloide. Eine durch längeres Erhitzen mit organischen Säuren gespaltene, 40 Proz. Glutin enthaltende dickflüssige Lösung wird unter kräftiger Bewegung durch Rühren unter Kühlung mit Wasser mit Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure so lange behandelt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit kaltem Wasser behandelt, einen Niederschlag gibt. Dann wird das ganze Reaktionsgemisch durch Eingießen in Eiswasser gefällt, der Niederschlag durch Dekantieren mit eiskaltem Wasser gewaschen, ausgepreßt und rasch bei niederer Temperatur bis höchstens 25^0 getrocknet. Das Produkt ist hellgelb bis grünlichgelb und löst sich beim Schütteln mit Wasser von höchstens 40^0 zu einer in der Durchsicht orangegelben, in der Aufsicht blauen, in der Kälte beständigen kolloiden Lösung. Dieses Sol enthält offenbar sehr feindisperse Schwefelteilchen, verträgt aber insofern keine höhere Temperatur, als es dann milchig trübe und in der Durchsicht bläulich gefärbt erscheint, also in ein gröber disperses System übergeht. Die Erfinder geben an, daß das Sol vor Luft geschützt, also in völlig gefüllten, verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden muß, da sonst Oxydation des Schwefels infolge seiner großen Gesamtoberfläche zu schwefliger Säure eintritt.

Die Zersetzung von Ammoniumsulfid durch Erhitzung bei Gegenwart eines Schutzkolloids benutzt die BASF (Mittasch und Winkler[71])). In einem Aluminiumgefäß wird in kochendes Wasser, welches 0,5 Proz. Seife enthält, nach und nach eine konzentrierte Ammoniumpolysulfidlösung eingetragen. Dabei entweichen dauernd Ammoniak und Schwefelwasserstoff, und es entsteht eine dicke, gelblichweiße Schwefelmilch, die rein weiß wird, sobald Ammoniak und Schwefelwasserstoff vollständig entfernt sind. Mit der tausend- bis zehntausendfachen Menge Wasser verdünnt gibt sie ein bläuliches Schwefelsol, dessen Teilchen einen Durchmesser von 1 μ und weniger haben. An Stelle von Seife können auch andere Schutzkolloide Anwendung finden.

Ein interessantes Beispiel einer Kondensationsreaktion des Schwefels, die über eine kolloide Verteilung vor sich geht, bieten die von Sabbatani[72]) durch Schmelzen bereiteten Schwefelsalben dar. 100 g einer Salbengrundlage werden mit 2 g gefälltem Schwefel nach und nach auf 140^0 bis 145^0 unter dauerndem Schütteln erhitzt, bis der Schwefel vollkommen geschmolzen ist, und dann rasch abgekühlt. Die sofortige mikroskopische Untersuchung

der Salben zeigt meist kleine Schwefelkörnchen, deren Durchmesser von der Art der Grundlage abhängig ist. Ihre Größe schwankt zwischen 0,5 und 6,0 μ, nur in Lanolin sind keine Einzelteilchen zu erkennen, auch nicht mit stärkster Vergrößerung. Das Lanolin erscheint in dünner Schicht nur ganz gering opaleszent, während die anderen Grundlagen, als Kakaobutter, Vaselin, Schweinefett, Walrat, Paraffin und weißes Wachs weiß und milchig aussehen. Sämtliche Systeme verringern aber ihren Dispersitätsgrad mit der Zeit; während in Lanolin nach einer Stunde sich die in den anderen schon nach dem Abkühlen vorhandenen sichtbaren Körnchen erst in der Größe von 0,2 bis 0,5 μ gebildet haben, sind die übrigen Systeme nach dieser Zeit noch unverändert. Die Körnchen wandeln sich aber nach und nach in rhombische Schwefelkriställchen um. Die Geschwindigkeit der Umwandlung hängt von dem Dispersionsmittel ab, am schnellsten, nach wenigen Stunden, erscheinen sie in Kakaobutter und Lanolin, in diesen aber sehr vereinzelt und sehr langsam zunehmend; in ungefähr einem Tag bilden sie sich in Vaselin und Schweinefett, nach vielen Tagen in Walrat und weißem Wachs, in Paraffin dagegen sind sie selbst nach 1 $^1/_2$ Monaten noch nicht wahrzunehmen. Offenbar steht die Umwandlung in ursächlichem Zusammenhange mit der inneren Reibung des Dispersionsmittels.

Recht interessant sind zwei technisch ausgenutzte Kondensationsverfahren, die zu fein verteiltem, kolloidem Schwefel führen. Nach einem H. Köhler [73]) geschützten Verfahren wird Schwefel in geschmolzenem Naphthalin am besten zu gleichen Teilen gelöst und die Lösung abgekühlt. Es scheiden sich Kristalle einer festen Lösung von Schwefel in Naphthalin aus. Wird nun das Naphthalin durch ein Lösungsmittel oder schwache Erwärmung in einem Luftstrome entfernt, so bleibt der Schwefel in äußerst feiner Verteilung zurück und ist als dem präzipitierten Schwefel gegenüber reaktionsfähiger besonders geeignet zur Herstellung von Präparaten, die auf Schwefelwirkung berechnet sind.

In Stickstoff oder Ammoniak dispergiert die Goldschmidt A. G. (Schrader und Schoeller [74])) Schwefel, indem sie diese Gase durch einen Injektor in Schwefeldampf eintreten läßt und das Gasgemisch in einem Rezipienten abkühlt. Der dispergierte Schwefel wird durch Absitzenlassen oder Cottrellverfahren abgeschieden.

Das zweite, der Firma v. Heyden patentierte Verfahren [75]) verknüpft das schon von v. Weimarn angewendete Prinzip, die Lösung eines Stoffes in ein mit dem ersten vollkommen mischbares Lösungsmittel einzugießen, in dem dieser Stoff praktisch unlöslich ist, mit der Anwendung eines Schutzkolloides. Es wird eine Lösung von 10 Teilen Schwefel in 500 Teilen Alkohol, Aceton oder Methylalkohol in eine 0,1 bis 0,2 proz. Lösung von Eiweiß, dessen Abbauprodukten, von Gelatine oder eiweißartigen Stoffen in Wasser eingerührt. Durch Zusatz von Säure scheidet man den Schwefel mit dem Schutzkolloide aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser, bringt ihn durch etwas Alkali wieder in Lösung, dunstet diese Lösung ein oder fällt sie mit Alkohol oder dergleichen und trocknet den Rückstand. Dieses Verfahren kann man auch mit dem der Firma patentierten Verfahren, haltbaren kolloiden Schwefel durch eine bei Gegenwart von Schutzkolloiden erfolgende chemische Reaktion zu gewinnen, kombinieren. Man sättigt z. B. eine Lösung von 100 Teilen Natriumpolysulfid in 500 Teilen Wasser in der Hitze mit Schwefel und filtriert sie heiß in eine 1 proz. wäßrige Lösung eines Schutz-

kolloides der oben genannten Art. Beim Abkühlen entsteht eine milchartige Flüssigkeit, die man mit Säure fällen kann. Dabei scheidet sich noch der Schwefel mit ab, der durch Säurezersetzung des Polysulfides gebildet wird. Die Weiterbehandlung ist dann die oben beschriebene.

Ein Dispersionsverfahren, das in Gegenwart eines Schutzkolloides durchgeführt wird, benutzt die Thomsen Chemical Comp. in Baltimore[76]). Es wird Schwefel irgendwelcher Herkunft von einer Korngröße, das durch ein Sieb von 6 Maschen auf 1 cm geht, bei Gegenwart einer geringen Menge einer Lösung eines Schutzkolloides, z. B. 50 Teile Schwefel mit 5 Teilen Leim, oder Gummi arabicum in 50 Teilen Wasser so weit als möglich weiter zerkleinert, bis die Masse rahmartige Konsistenz hat. Als weitere geeignete Schutzkolloide sind Tragantgummi und Extrakt von Seifenrinde oder irischem Moos angegeben. Die Vermahlung des Schwefels mit dem Schutzkolloide kann auch in trockenem Zustande geschehen. Beim Verdünnen mit oder dem Zusatze von Wasser entsteht eine milchige Flüssigkeit, die durch Säure nicht gefällt wird. Die Emulsion soll zur Vernichtung von Pflanzenschädlingen dienen.

Andere Patentschriften benutzen Emulsionen von molekulardispersen Schwefellösungen in schutzkolloidhaltigem Wasser zur Erzeugung haltbarer Schwefelsole. So emulgiert Plausons Forschungsinstitut G. m. b. H.[77]) eine Lösung von 50 Teilen Schwefel in 50 bis 100 Teilen Schwefelkohlenstoff mit Hilfe der Kolloidmühle mit 150 Teilen Wasser und 25 bis 50 Teilen Rizinusölsulfosäure in 1 bis 3 Minuten zu einer weißen kolloiden Schwefeldispersion. Zur Überführung in feste Form wird diese mit 25 bis 30 Teilen Gelatine oder 10 bis 15 Teilen isländischem Moos, welche vorher in Wasser aufgequollen waren, abermals in der Kolloidmühle durchgearbeitet. Das Produkt kann dann im Vakuum eingedampft und dabei von Schwefelkohlenstoff befreit werden. Hierbei entsteht eine Gallerte, die im Vakuum eingetrocknet oder in einer Ultrafilterpresse weiterkonzentriert wird. In einem Zusatzpatent[78]) wird zuerst das Schwefellösungsmittel (CS_2) mit der wässerigen Lösung der organischen Sulfosäure, die als Dispergator dienen soll, und dem Schutzkolloid in der Kolloidmühle emulgiert. Dann wird fein gepulverter kristallisierter Schwefel zugegeben und abermals dispergiert. Durch diese Umstellung der Operationen soll eine größere Dispersität des Schwefels erreicht werden. An Stelle von CS_2 lassen sich auch Benzol, Phenole, Amine und Öle als Schwefellösungsmittel verwenden.

Ganz ähnlich verfährt übrigens auch die BASF (Fritz Winkler[79])), die Schwefel (oder andere verwandte Stoffe) in Schwefelkohlenstoff zur Sättigung löst und 1 Teil dieser Lösung mit 2 bis 3 Teilen einer 35proz. Seifenlösung oder 2 Teilen Türkischrotöl kräftig durchrührt oder -schüttelt. Es bildet sich eine weiße, rahmartige Flüssigkeit, die mit z. B. 2000 Teilen Wasser eine beständige Emulsion gibt, aus der durch Erwärmen oder Durchleiten eines indifferenten Gasstromes der Schwefelkohlenstoff entfernt werden kann.

Die Zerstörung von Schwefeldispersionen und Abscheidung des Schwefels ist der BASF[80]) geschützt. Sie benutzt dabei eigentlich nichts anderes als das von Winkelblech zuerst entdeckte Prinzip. Den mit Hilfe von Oxalsäure, Weinsäure oder oxydiertem Zellpech hergestellten alkalischen Eisenlösungen, die mit schwefelwasserstoffhaltigen Gasen behandelt worden sind, wird auf dem Wege zum Oxydationsturme eine kleine Menge Mineralöl, z. B. verdickte Braunkohlenteerfraktion (1 kg Öl auf 100 bis 200 cbm Lösung) zuge-

setzt. Aus der im Oxydationsturme entstandenen kolloiden Schwefellösung scheidet sich der Schwefel mit dem Öl an der Oberfläche ab, kann mit dem Öl von der Lösung abgehoben und dann von dem Öl getrennt werden.

Literatur.

1) G. E. Stahl, Fundamenta Chymiae, Pars III, 360 (1747); Scheele, Schriften herausgeg. von Nordenskiöld 1892, S. 416 u. 448; Torbern Bergmann, Kleine Physische und Chemische Werke I. Frankfurt a. M. 1782, S. 342.

2) Fourcroy u. de la Porte, Analyse chimique de l'eau sulfureuse d'Enghien usw. Paris 1788, besonders S. 107 u. f. auch Ann. de chim. **6**, 160 (1790); Fourcroy Système des connaissances chimiques. Paris 1802, Tome I, S. 201.

3) Berthollet, Ann. de chim. **25**, 233 (1798).

4) Dalton, Ein neues System des chem. Teiles der Naturwissenschaften (deutsche Übers.). Berlin 1812. V. Teil, S. 189.

5) Persoz, Compt. rend. **10**, 665 (1840).

6) H. Wackenroder, Arch. d. Pharm. **47**, 272; **48**, 140 (1846).

7) Selmi u. Sobrero, Mem. R. Accademia Torino (2) **11**, 407 (1849); Journ. prakt. Chem. **49**, 417 (1850); Lieb. Ann. **76**, 237 (1850); Ann. de chim. et de phys. (3) **28**, 210 (1850); Journ. prakt. Chem. **57**, 49 (1852).

8) Stingl u. Morawski, Journ. prakt. Chem. (2) **20**, 76 (1879).

9) H. Debus, Journ. Chem. Soc. **53**, 278 (1888); Lieb. Ann. **244**, 76 (1888).

10) W. Spring, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **25**, 253 (1906); Bull. Acad. Roy. Belg. 1906, S. 452.

11) Sven Odén, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. (4) **3**, Nr. 4, 35 (1912).

12) W. Biltz, Nachr. d. Göttinger Ges. d. Wissensch. 1904, S. 300—310.

13) R. Engels, Compt. rend. **112**, 866 (1891)

14) Raffo, Koll. Ztschr. **2**, 358 (1908)

15) Raffo u. Pieroni, Koll. Ztschr. **7**, 158 (1910).

16) Raffo u. Rossi, Koll. Ztschr. **10**, 278 (1912).

17) Freundlich u. Nathanson, Koll. Ztschr. **29**, 16 (1921).

18) Freundlich u. Nathanson, Koll. Ztschr. **28**, 258 (1921).

19) Freundlich u. Schikorr, Kolloidchem. Beihefte **22**, 1—15 (1926).

20) Raffo u. Rossi, Koll. Ztschr. **11**, 121 (1912), **13**, 289 (1913).

21) G. Rossi, Koll. Ztschr. **30**, 228 (1922).

22) Sven Odén, Koll. Ztschr. **8**. 186 (1911); Ztschr. physik. Chem. **78**, 682 (1912).

23) Odén, Ztschr. physik. Chem. **80**, 709 (1912); Nova acta Reg. Soc. Scient. Upsal. (4) **3**, Nr. 4, 73 (1912).

24) H. Freundlich u. Emmy Schalek, Ztschr. physik. Chem. **108**, 153 (1924).

25) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **2**. 447 (1911).

26) L. Wöhler, Lieb. Ann. **86**, 373, 374 (1853); H. Vogel jun., Journ. pharm. (3) **29**, 433 (1856); H. Schiff, Lieb. Ann. **115**, 68 (1860).

27) N. Orlow, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **33**, 397, 400 (1901).

28) O. Ruff u. E. Geisel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 2659 (1905).

29) R. Liesegang, Koll. Ztschr. **7**, 307 (1910).

30) Jos. Hoffmann, Ztschr. angew. Chem. **19**, 1089 (1906); Chemikerzeit. **34**, 821 (1910); Koll. Ztschr. **10**, 275 (1912), siehe auch P. Fenaroli, Koll. Ztschr. **16**, 53 (1915).

31) Guckelberg, Lieb. Ann. **82**, 213 (1852).

32) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beihefte **2**, 452 (1911).

33) Wo. Ostwald, ebenda S. 447.

34) P. P. v. Weimarn, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **47**, 2179 (1915); Ref. Koll. Ztschr. **20**, 278 (1915).

35) P. P. v. Weimarn, Kolloidchem. Beihefte **22**, 38 (1926).

36) N. Pihlblad, Ztschr. physik. Chem. **92**, 471 (1918).

37) R. Auerbach, Koll. Ztschr. **27**, 223 (1920).

38) Wo. Ostwald u. R. Auerbach, Koll. Ztschr. **38**, 336 (1926).

39) W. Mecklenburg, Koll. Ztschr. **16**, 97 (1915).

40) The Svedberg, Koll. Ztschr. **4**, 50 (1909).

41) S. Odén u. Ohlon, Ztschr. physik. Chem. **82**, 78 (1913).

42) Raffo u. Mancini, Koll. Ztschr. **9**, 58 (1911).
43) H. Murray, Philos. Mag. (6) **40**, 578 (1920).
44) The Svedberg, Ark. f. Kemi, Min. och Geol. **3**, Nr. 18 (1909); Koll. Ztschr. **4**, 49 (1909).
45) S. Odén, Koll. Ztschr. **9**, 103 (1911).
46) F. Ephraim u. H. Piotrowsky, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 391 (1911).
47) J. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 3089 (1913).
48) Erich Müller u. R. Nowakowski, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 3781 (1905); Ztschr. Elektrochem. **11**, 932 (1905).
49) The Svedberg, Nova acta Reg. Soc. Scient, Upsal. (4) **2**, Nr. 1, 86 (1906); Ber. Dtsch. Chem Ges. **39**, 1713 (1906).
50) P. P. v. Weimarn, Nachr. d. Berginstituts Petersburg **2**, 398 (1910); Koll. Ztschr. **8**, 215, 216 (1911).
51) P. P. v. Weimarn, Vortr. vor d. russ. phys.-chem. Ges. 4. 3. 1910; Grundzüge d. Dispersoidchem. Dresden 1911. S. 68 u. 69; Koll. Ztschr. **8**, 216 (1911).
52) P. P. v. Weimarn, Koll. Ztschr. **6**, 250 (1910).
53) Th. Iredale, Koll. Ztschr. **28**, 126 (1921).
54) Dittler, Koll. Ztschr. **21**. 27 (1917).
55) Utzino, Koll. Ztschr. **32**, 150 (1923); P. P. v. Weimarn u. Utzino, Koll. Ztschr. **36**, 265 (1925).
56) Gutbier, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **152**, 163 (1926).
57) P. Bary, Compt rend. **171**, 433 (1920).
58) H. Freundlich u. Scholz, Kolloidchem. Beihefte **16**, 234 (1922).
59) H. Freundlich u. Scholz, Kolloidchem. Beihefte **16**, 267 (1922).
60) Sarason, D.R.P. 263467.
61) Mukherjee u. Roy, Journ. chem. Soc. London **125**, 476 (1924).
62) R. Audubert Ann. de physique, (9) **18**, 5 (1922).
63) Parankiewicz, Ann. Physik (4) **57**, 489 (1918).
64) Lobry de Bruyn, Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **19**, 242 (1900).
65) A. Himmelbauer, Koll. Ztschr. **4**, 307 (1909).
66) Lobry de Bruyn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3081 (1902).
67) P. Mochalla, D.R.P. 355120.
68) Sarason, D.R.P. 216824 u. 216825 (1907).
69) Chem. Fabr. v. Heyden, D.R.P. 164664 (1905).
70) Chr. Kelber u. A. Schwarz, D.R.P. 245621 (1912).
71) B.A.S.F. (Mittasch u. Winkler), D.R.P. 258700.
72) L. Sabbatani, Koll. Ztschr. **13**, 249 (1913).
73) H. Köhler, D.R.P. 192815 (1907).
74) Goldschmidt A. G. (Schrader u. Schoeller), D.R.P. 408415.
75) Chem. Fabrik v. Heyden, D.R.P. 164664 (1905), 201371 (1908).
76) Thomson Chemical Comp., D.R.P. 273761 (1914).
77) Plausons Forschungsinst. G. m. b. H., D.R.P. 388022.
78) Plausons Forschungsinst. G. m b. H., D.R.P. 394575.
79) B.A.S.F. (Fr. Winkler), D.R.P. 401049.
80) B.A.S.F., D.R.P. 342795.

Abgeschlossen Dezember 1926. A. Lottermoser.

Selen. Se.

Atomgewicht des Selens.

Se = 79,20 (O = 16,000, Ag = 107,880).

Das Selen muß bisher als chemisch einheitlicher Grundstoff betrachtet werden, und diese Ansicht können wir auch nach den Untersuchungen von Aston[29]) weiterhin aufrecht erhalten. Jedoch hat dieser Forscher mit Hilfe seines Massenspektrographen feststellen können, daß die Selenatome trotz ihrer chemischen Identität sich noch durch ihre verschiedenen Massen voneinander unterscheiden können, daß das gewöhnliche Selen ein recht komplexes Gemisch von nicht weniger als sechs Isotopen darstellt. Nach Aston sind die Atomgewichte dieser Selenisotopen inbezug auf O = 16,000 genau ganzzahlig und haben, nach der Häufigkeit ihres Vorkommens im gewöhnlichen Selen angeordnet, folgende Werte:

80, 78, 76, 82, 77 und 74.

Das gewöhnliche, chemisch nicht weiter zerlegbare Selen muß als Gemisch dieser sechs Isotopen demnach ein Atomgewicht aufweisen, das von einer ganzen Zahl abweicht.

Ob das Mischungsverhältnis der sechs Selenisotopen vom Alter des gegewöhnlichen Selens, von der Art seines Vorkommens usw. abhängt, ist bisher noch nicht festgestellt worden, aber wohl wenig wahrscheinlich. Bisher darf man annehmen, daß die Atomgewichte der verschiedensten Selenvorkommen denselben Wert aufweisen.

Bemerkenswert ist, daß einige Selenisotope dasselbe Atomgewicht wie gewisse Isotope anderer Elemente besitzen. Solche isobaren Atomarten sind Se_{78} und Kr_{78}, Se_{80} und Kr_{80}, Se_{82} und Kr_{82}; Se_{74} und Ge_{74}. Hier liegt also trotz gleicher Atomgewichte chemische Verschiedenheit vor.

Bei der sich anschließenden Besprechung und Erörterung des Atomgewichtes des Selens beschäftigen wir uns ausschließlich mit dem gewöhnlichen Selen, das wir vorläufig als ein Isotopengemisch von konstanter Zusammensetzung und von entsprechenden konstanten Eigenschaften betrachten können.

1. Wahl des Atomgewichtes.

Nachdem Berzelius im Jahre 1817[1]) das Selen entdeckt hatte, war es ihm ein Leichtes, die Größenordnung seines Atomgewichtes zu bestimmen. Bei der Analyse der Salze der selenigen Säure fand er nämlich, daß sich darin zweimal soviel Sauerstoff befand, als der zugrunde liegenden Base zukam. Es müssen demnach auf ein Atom Se zwei Atome O kommen. Die Formel des Anhydrids der selenigen Säure ist daher SeO_2 und in bezug auf die Basis O = 16 kommt dem Selen ein Atomgewicht von der Größenord-

nung 79 bis 80 zu. Bei der Ausarbeitung seiner ersten Atomgewichtstafel schreibt Berzelius[2]): „Nach den Versuchen über die Zusammensetzung der Selensäure (d. i. das Anhydrid der heutigen selenigen Säure) nehmen 100 Teile Selen 40,33 Teile Sauerstoff auf, und die Selensäure enthält in den neutralen Salzen zweimal den Sauerstoff der Basis. Man kann daher annehmen, daß sie zwei Atome Sauerstoff enthält, wo sodann ein Atom Selen 495,91 (bezogen auf O = 100) wiegen dürfte." Und noch eindeutiger schreibt Berzelius[3]) im Jahre 1826: „100 Teile Selen gewinnen 179 Teile an Gewicht an absorbiertem Chlor. Die so erhaltene Masse wird durch Wasser in Selensäure (d. h. wiederum unsere selenige Säure) und Salzsäure zerlegt. 100 Teile Selensäure*) (d. h. Selendioxyd) enthalten 40,436 Proz. Sauerstoff. Die Säure gibt neutrale Salze, in denen die Säure zweimal soviel Sauerstoff enthält als die Basis, und saure Salze, in denen sie viermal soviel Sauerstoff enthält. Sie muß folglich 2 Atome Sauerstoff enthalten und die 179 Teile Chlor, welche von 100 Teilen Selen aufgenommen werden, machen folglich 4 Atome Chlor gegen 1 Atom Selen aus." Daraus folgt Se = 494,59 (bezogen auf O = 100) oder Se = 79,13 für O = 16.

Die Richtigkeit dieser Wahl für die Größenordnung des Atomgewichtes ist niemals angezweifelt worden, und mit Recht, denn diese Atomgröße steht mit allen Eigenschaften des Selens und seiner Verbindungen im besten Einklang.

a) Isomorphie. Nachdem Mitscherlich[4]), der Entdecker der Isomorphie, auf Grund der Ähnlichkeit der Kristallform des selen- und des schwefelsauren Kaliums in Gemeinschaft mit Nitzch die Selensäure H_2SeO_4 aufgefunden hatte, konnte er im besonderen an diesen Kaliumsalzen zeigen, daß hier ein typischer Fall von Isomorphie vorliegt. Es müssen demnach die Gewichtsmengen Schwefel und Selen in diesen Salzen sich wie ihre Atomgewichte verhalten. Das Kaliumsulfat enthält 44,8 Proz. K und 18,4 Proz. S, während das Selenat 35,3 Proz. K und 35,7 Proz. Se besitzt. Es kommen also auf dieselbe Kaliummenge im Sulfat 18,4/44,8 Teile S und im Selenat 35,7/35,3 Teile Se. Diese Mengen müssen sich wie ihre Atomgewichte verhalten, und setzen wir das Atomgewicht des Schwefels mit S = 32 als bekannt voraus, so wird Se = 79, in völligem Einklang mit dem Befund des Berzelius.

Die Isomorphie der Sulfate und Selenate ist sehr weitgehend. Auch mit den Chromaten, Molybdaten und Wolframaten vermögen die entsprechenden Selenate isomorphe Salze zu bilden, aus deren Zusammensetzung man in gleicher Weise wie oben die Größenordnung des Atomgewichtes des Selens berechnen kann [13, 14, 15]).

Die Zusammengehörigkeit des Schwefels und Selens zeigt sich ferner darin, daß Sulfide und Selenide des Bleis, Silbers und Quecksilbers regulär kristallisieren und höchstwahrscheinlich isomorph sind, wenngleich es bisher nicht gelungen ist, Mischkristalle herzustellen, die den besten Prüfstein der Isomorphie bilden. In Übereinstimmung damit sind auch elementarer Schwefel und elementares Selen isopolymorph und vermögen isomorphe Mischkristalle miteinander zu bilden.

Auch die von Carozzi[31]) untersuchte Isomorphie des Selens mit Platin, Blei und Zinn in den Verbindungen vom Typus $(NH_4)_2XBr_6$ liefert auf

*) Diese Angabe ist unrichtig. Denn 40,436 Teile Sauerstoff sind in 140,436 Teilen SeO_2 enthalten oder kommen auf 100 Teile Se.

Grund der wohlbekannten Atomgewichte des Pt, Pb und Sn für das Selen ein Atomgewicht, das die Wahl von Berzelius als richtig bestätigt.

b) Regel von Dulong und Petit. Die spezifische Wärme des kristallisierten, metallischen Selens[10, 25] ist 0,0840. Daraus berechnet sich das Atomgewicht nach der Regel von Dulong und Petit zu $6{,}5 : 0{,}0840 = 77{,}5$, wiederum in Übereinstimmung mit der oben getroffenen Wahl.

c) Molekulargewichte. Ebenso eindeutig geht die Größe des Atomgewichtes des Selens aus dem Molekulargewichte des Selenwasserstoffs hervor, das sich aus den Dichtebestimmungen dieses Gases von Bruylants und seinen Mitarbeitern[27, 30, 32] zu 81—82 berechnen läßt, so daß sich das Atomgewicht zu 79—80 ergibt. Bineau hatte die Dichte 81 gefunden. Für das Selendioxyd hatte Mitscherlich die Dampfdichte 124 gefunden woraus sich $Se = 124 - 32 = 92$ berechnet, ein Wert, der wenigstens die Größenordnung des Atomgewichtes des Selens bestätigt.

Zu demselben Werte führen auch die Beobachtungen an sämtlichen organischen und unorganischen Selenverbindungen, die niemals weniger als 79 Teile Se enthalten, bezogen auf $H = 1$ oder auf $O = 16$.

Aus den Dampfdichten des vergasten Se kann man hingegen nur schwer irgendwelche Schlüsse auf das Atomgewicht ziehen, da hier Abweichungen auftreten, die auf Polymerisation zurückzuführen sind und die sich auch in den Lösungen des Se wiederfinden. Erst erheblich über 1000^0 werden Dampfdichten beobachtet, die auf eine zweiatomige Selen-Molekel hindeuten[16]. Bei noch höheren Temperaturen aber zerfallen auch diese Doppelatome und bei 2100^0 beobachtet man Werte[22], die zwischen 112 und 131 liegen, die also auf einen unvollständigen Zerfall in einfache Atome $Se = 79$ schließen lassen.

d) Periodisches System. Auf Grund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften muß das Selen in die Sauerstoff-Schwefelgruppe gestellt werden, und hierher paßt es nur, wenn ihm das Atomgewicht 79 zugeschrieben wird. Dann bildet es mit S und Te eine eng verwandte Gruppe. Die Zusammengehörigkeit der Glieder dieser Familie geht aus dem übereinstimmenden Verhalten der Wasserstoff- und der verschiedenen Sauerstoffverbindungen hervor. Auch mit den Gliedern der metallischen Untergruppe Cr, Mo, W und U weist das Se in den sechswertigen Verbindungstufen große Ähnlichkeit auf. Daß das Se zwischen As und Br ebenfalls an der richtigen Stelle steht, zeigt z. B. die regelmäßig fallende Wertigkeit 3, 2, 1 dieser Elemente gegen Wasserstoff und die regelmäßig zunehmende Maximalwertigkeit 5, 6, 7, gegen Sauerstoff. Sämtliche chemischen und physikalischen Eigenschaften des Se harmonieren mit denen seiner Nachbarn im periodischen System aufs beste, wenn wir dem Selen eine Stellung auf Grund des Atomgewichtes $Se = 79$ geben.

e) Ordnungszahl. Schließlich sei noch auf die Ordnungszahl 34 des Se hingewiesen, die ihm nach den Moseleyschen Hochfrequenzspektren zukommt und nach der es wiederum zwischen As (33) und Br (35) stehen muß.

Es ist demnach nicht der geringste Zweifel, daß das Selen ein Atomgewicht von der Größenordnung 79 besitzt.

2. Bestimmung des Atomgewichtes.

Das Selen liefert nur sehr wenige Verbindungen, die sich für die Ausführung von Atomgewichtsbestimmungen eignen, und die Verwendung un-

geeigneter Selenverbindungen hat zur Folge gehabt, daß das Atomgewicht des Selens erst seit kurzer Zeit mit einer in der ersten Dezimale festgelegten Genauigkeit bestimmt worden ist.

A. Gravimetrische Verfahren.

1. Dem ersten Versuche, den Berzelius[1]) gleich nach der Entdeckung des Selens zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes angestellt hatte, kommt nur noch historische Bedeutung zu. Er hatte aus Silberlösung durch Einleiten von Selenwasserstoff Silberselenid ausgefällt und aus 1,888 Teilen Ag_2Se durch Behandeln mit Salzsäure 1,844 Teile AgCl erhalten, woraus sich Se = 64 berechnet, ein Wert, der so ungenau ist, daß ihn Berzelius[2]) in seinen Atomgewichtstafeln nicht einmal erwähnt. Hier führt er[3,5]) vielmehr an, daß sich nach seinen Versuchen 100 Teile Selen mit 179 Teilen Chlor verbinden*), woraus sich dann berechnet **Se = 79,2.**

Dieser Wert ist erstaunlich genau, obwohl das benutzte Verfahren eine bedenkliche Fehlerquelle enthält, indem das $SeCl_4$ auf diese einfache Weise nicht frei von Oxychlorid zu bekommen ist. Ein Gehalt von $SeOCl_2$ schraubt das Atomgewicht des Se aber etwas in die Höhe.

2. Die nun folgende Untersuchung von Mitscherlich[4]) und Nitzsch braucht nur erwähnt zu werden, da sie weniger zur Bestimmung des Atomgewichtes des Selens als zur Festlegung der Zusammensetzung der von diesen beiden Forschern grade entdeckten Selensäure dienen sollte. 2,6545 g geschmolzenes K_2SeO_4 wurden mit Bariumchlorid umgesetzt und lieferten 3,3435 g $BaSeO_4$ und 1,7655 g KCl, woraus sich Se = 82 und Se = 86 ergibt. Das Verfahren ist recht mangelhaft und erlaubt höchstens die Größenordnung des Atomgewichtes zu bestimmen. Mitscherlich gibt außerdem selbst an, daß bei der Analyse etwas Se verloren ging.

3. Wie groß der Mangel an Verbindungen des Selens ist, die sich zur Bestimmung seines Atomgewichts eignen, zeigt eine Untersuchung von Sacc[6]) aus dem Jahre 1847. Er geht von Selenproben verschiedener Herkunft aus, die er durch wiederholtes Umsublimieren als SeO_2 und Ausfällen als Se reinigt.

a) Es wurden gewogene Mengen Se durch Behandlung mit Salpetersäure in SeO_2 verwandelt, ein Verfahren, das theoretisch einfach und für unsere Zwecke gut, praktisch aber sehr schwierig ist, wie die neuere Untersuchung von Meyer und Jannek[28]) gezeigt hat. Es ergaben

		$SeO_2 : Se =$
59,500 g Se	83,300 g SeO_2	1,4000
60,250 „ „	84,050 „ „	1,3950
42,100 „ „	59,300 „ „	1,4085

Beachtenswert sind die ungewöhnlich großen Substanzmengen, die Sacc in Arbeit nimmt. Er verwirft die beiden ersten Versuche, weil das Selendioxyd nach Stickoxyden roch. Indessen ist das nicht der einzige Fehler hierbei. Die viel zu hohen Atomgewichte, die sich aus den beiden ersten Versuchen ergeben, können nämlich nicht durch absorbierte Gase erklärt werden. Nach den Erfahrungen von Meyer und Jannek[28]) ist es hingegen

*) Clarke gibt in seinen Recalculations 3. Aufl. S. 381 irrtümlicherweise an, daß aus 100 Teilen Se 179 Teile Selenchlorid gebildet werden, eine Angabe, die dann auch von Lenher (Journ. Amer. Chem. Soc. **20,** 555 (1898) übernommen ist.

unzweifelhaft, daß beim Eindampfen der salpetersauren Lösungen von seleniger Säure zur Trockne sich merkliche Mengen von SeO_2 verflüchtigen, während in dem trockenen Rückstande noch immer etwas Wasser in Form von H_2SeO_3 zurückbleibt. Wir verwerfen daher mit Sacc die beiden ersten Bestimmungen und erhalten aus der letzten den ebenfalls nicht einwandfreien Wert **Se = 78,3.**

b) Sacc hat dann sein SeO_2 mit Hilfe von Ammoniumsulfit und Salzsäure zu Se reduziert und dessen Menge bestimmt. Hier ist derselbe Einwand wie vorhin zu machen, daß nämlich das SeO_2 nicht trocken war. Es ergaben

		SeO_2 : Se =
0,6800 g SeO_2	0,4828 g Se	1,4085
3,5227 „ „	2,5047 „ „	1,4064
4,4870 „ „	3,1930 „ „	1,4052
	Mittel	1,4067

woraus sich dann ergibt **Se = 78,7.**

c) Diese etwas unzureichenden Ergebnisse sucht Sacc dann noch durch andere Analysen zu stützen, die aber nicht zu brauchbaren Ergebnissen führten. So verwandelte er Bariumselenit durch Behandeln mit Ammoniumsulfit und Salzsäure in ein Gemisch von $BaSO_4$ + Se, das als solches zur Wägung gebracht wurde. Außerdem rauchte er $BaSeO_3$ mit H_2SO_4 ab und wog das entstandene Bariumsulfat. Ferner führte er Silberselenit in gleicher Weise in Silbersulfat und Bleiselenit in Bleisulfat über. Zum Schluß hat Sacc noch einige Glühversuche mit Na_2SeO_3 angestellt und aus der Menge des Rückstandes das Atomgewicht des Se zu berechnen versucht. Indessen sind die Ergebnisse so mangelhaft, daß wir sie übergehen können.

4. Im Jahre 1849 bestimmten Erdmann und Marchand[8]) das Verhältnis zwischen Quecksilber und Selen im HgSe in gleicher Weise wie 1844 zwischen Hg und S (vgl. dieses Handbuch Bd. II, 2, Seite 689 und diesen Band, Seite 118), indem sie sorgfältig dargestelltes und mehrfach umsublimiertes Quecksilberselenid mit Kupferspänen mischten, das Hg abdestillierten und zur Wägung brachten. Diese Versuche werden leider nicht durch unmittelbare Wägungszahlen belegt; es wird nur angegeben, daß bei drei Versuchen im Selenquecksilber 71,726, 71,731 und 71,741 Proz. Hg gefunden wurden, im Mittel also 71,733 Proz. Hg. Mit Hg = 200,3 ergibt sich hieraus **Se = 78,9.**

5. Erwähnt sei eine Aufgabe von Schrötter[7]) aus dem Jahre 1851, daß er das Atomgewicht des Se zu **78,6** gefunden habe, jedoch fehlen irgendwelche Mitteilungen über das Verfahren und über die Einzelheiten der Untersuchung.

6. Die nächsten Bestimmungen rühren dann von Dumas[9]) her, der im Jahre 1859 zum Verfahren des Berzelius zurückkehrte und reines Selen durch Behandeln mit trockenem Chlorgas in $SeCl_4$ verwandelte, wobei das überschüssige Chlor zur vollständigen Kondensation des mitgerissenen $SeCl_4$ auf -20^0 abgekühlt wurde. Abgesehen von der ziemlich schlechten Übereinstimmung der Werte unter sich gilt auch hier der Einwand, der bereits oben gegen das Verfahren erhoben wurde, daß sich nämlich wahrscheinlich kleine

Mengen von Oxychlorid $SeOCl_2$ bilden, worauf auch die zu hohen Ergebnisse hindeuten. Es vereinigten sich

		$Se : Cl_2 =$
1,709 g Se mit	3,049 g Cl_2*)	0,56051
1,810 „ „ „	3,219 „ „	0,56229
1,679 „ „ „	3,003 „ „	0,55911
1,498 „ „ „	2,688 „ „	0,55729
1,944 „ „ „	3,468 „ „	0,56055
1,887 „ „ „	3,382 „ „	0,55795
1,935 „ „ „	3,452 „ „	0,56055
	Mittel	0,55975

Mit Cl = 35,457 ergibt sich daraus **Se = 79,4.**

Bedenklich sind die geringen Substanzmengen und die geringe Genauigkeit der Wägungen.

7. Da die bisher benutzten Bestimmungsmethoden wenig befriedigend waren, haben 1876 Pettersson und Ekman[12]) mit großem Eifer neue und bessere Wege zur Festlegung des Atomgewichtes des Selens gesucht. Nach vergeblichen Versuchen mit verschiedenen Salzen wie $CaSeO_4 \cdot 2\,H_2O$, $MgSeO_3 \cdot 6\,H_2O$, $(NH_4)Al(SeO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, Ag_2SeO_3 und Ag_2SeO_4 kommen sie zu der Ansicht, daß nur wenige Selenverbindungen sich zu einer genauen Analyse eignen. Neben der eigentlichen Reaktion gehen nämlich andere Umsetzungen vor sich, die von Massenwirkung oder Dissoziation herrühren und einen allerdings sehr geringen, aber doch für die Genauigkeit der Resultate verhängnisvollen Einfluß ausüben. Aus diesen Gründen wollen die beiden Forscher nicht einmal ihre Überführung des Silberselenits durch Glühen in Silber, die nach ihrer eigenen Angabe einen einwandfreien, normalen Verlauf nahm, zur Berechnung des Atomgewichtes herangezogen wissen, zum Teil auch aus dem nicht ganz stichhaltigen Grunde, weil ihnen die angewendeten Substanzmengen im Verhältnis zur Größe des zu bestimmenden Atomgewichtes zu gering erschienen. Es ergaben beim Glühen

		$Ag_2 : Ag_2SeO_3 =$
5,2102 g Ag_2SeO_3	3,2787 g Ag	0,629285
5,9721 „ „	3,7597 „ „	0,629544
7,2741 „ „	4,5803 „ „	0,629672
7,5390 „ „	4,7450 „ „	0,629394
6,9250 „ „	4,3612 „ „	0,629776
7,3455 „ „	4,6260 „ „	0,629773
6,9878 „ „	4,3992 „ „	0,629554
		0,629571.

Die größte Abweichung in dieser Versuchsreihe beträgt 0,08 Proz. Jedoch sind die angewendeten Substanzmengen nach den Erfahrungen, welche die modernen Untersuchungen über Atomgewichtsbestimmungen geliefert haben, keineswegs zu gering, und der Grund für die mangelhafte Übereinstimmung muß in den Mängeln des benutzten Verfahrens liegen. So zeigte sich das durch Ausglühen erhaltene Silber nicht völlig Se-frei, wenngleich die Reaktion auf Se so schwach war, daß sie nach den Verfassern die Ergebnisse

*) In Lieb. Ann. **113**, 31 (1866) ist irrtümlicherweise statt Cl_2 $SeCl_4$ angegeben worden.

nicht zu beeinträchtigen vermochte. Ob das Ag tatsächlich nur in so minimaler Weise mit Se verunreinigt war, ist vielleicht zweifelhaft, da sich selbst Platin durch scharfes Glühen nach Jackson[11]) nicht selenfrei bekommen läßt. Aus dem Mittelwerte des Verhältnisses von Silber und Silberselenit ergibt sich dann mit Ag = 107,880 **Se = 79,0.**

Pettersson und Ekman führten dann als „tadellos und vollkommen zuverlässig" fünf Reduktionen von Selendioxyd mit Salzsäure und schwefliger Säure zu elementarem Selen aus, das auf einem Glasfilter gesammelt, getrocknet und gewogen wurde. Dieses Verfahren ist im Prinzip das beste von allen bisher angewendeten. Es ergaben

		$Se : SeO_2 =$
11,1760 g SeO_2	7,9573 g Se	0,711999
11,2453 „ „	8,0053 „ „	0,711880
24,4729 „ „	17,4232 „ „	0,711938
20,8444 „ „	14,8383 „ „	0,711860
31,6913 „ „	22,5600 „ „	0,711867
	Mittel	0,711988

Die Übereinstimmung geht bis auf 0,019 Proz. und ist erheblich besser als in der vorhergehenden Versuchsreihe. Es ergibt sich **Se = 79,08.**

Gegen die Arbeitsweise der beiden Forscher kann vielleicht der Einwand erhoben werden, daß sie auf Grund ihres Verfahrens kein völlig wasserfreies SeO_2 in den Händen gehabt haben, und da ein Feuchtigkeitsgehalt das Atomgewicht in diesem Falle herabdrückt, so wird das wirkliche Atomgewicht des Se eine Kleinigkeit höher liegen. Ferner scheint es nach neueren Erfahrungen nicht ganz zweifellos zu sein, daß die Reduktion des SeO_2 mit SO_2 so durchaus quantitativ verläuft, wie es bei derartigen Präzisionsversuchen zu verlangen ist. Kuzma und Krehlik[26]) nehmen deshalb die Reduktion durch SO_2 im geschlossenen Rohr unter Druck vor. Immerhin dürfen wir annehmen, daß dieser letzte Wert sicherlich bis auf eine Einheit der ersten Dezimale richtig ist.

8. Der Mangel an geeigneten Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes des Selens geht auch aus einer Untersuchung von Lenher[17]) hervor, der im Jahre 1898 mehrere neue Wege einschlug.

Er führte eine gewogene Menge Ag_2SeO_3 durch Erhitzen in einem HCl-Strom in Silberchlorid über, während das Selendioxyd als flüchtige Verbindung $H_2SeO_2Cl_2$ überging und entwich. Das AgCl wurde dann zur Wägung gebracht. Das so erhaltene AgCl wurde außerdem in einer Reihe von Versuchen im H_2-Strome noch zu metallischem Ag reduziert, das wiederum gewogen wurde. Lenher hat sein Material sehr sorgfältig zu reinigen versucht, hat aber den erforderlichen höchsten Reinheitsgrad doch nicht erreichen können. Das verwendete Silber war nach Stas dargestellt, wähend das Se durch wiederholtes Sublimieren als SeO_2 von andern Substanzen befreit worden war. Das Silberselenit ist ein gut kristallisierendes Salz ohne Kristallwasser von befriedigender Beständigkeit. Indessen ist es ausgeschlossen, daß es durch mehrstündiges Erhitzen auf nur 70 bis 80° wasserfrei werden konnte. Es sei an die Versuche von Richards erinnert, nach denen völlige

Austreibung der Feuchtigkeit aus Salzen nur durch Umschmelzen erreicht werden kann. Infolge des zweifellos vorhandenen Wassers im Silberselenit muß sich aber ein zu hohes Atomgewicht für Selen ergeben. Lenher gibt ferner an, daß seine Prüfung des AgCl auf Se negativ ausfiel, ohne aber das Verfahren zum Nachweise sehr kleiner Se-Mengen mitzuteilen. Die damals bekannten Methoden reichten aber nicht aus, um sehr geringe Se-Mengen, 0,1 mg und weniger, sicher aufzufinden. Lenher hat außerdem seine Versuche in Porzellanschiffchen vorgenommen, die im HCl-Strome erhitzt wurden. Nach unsern Erfahrungen ist es ausgeschlossen, das Gewicht von Porzellangefäßen unter diesen Umständen so konstant zu halten, wie es die Genauigkeit bei Atomgewichtsbestimmungen erfordert. Die hier dargelegten Fehlerquellen zeigen sich auch deutlich in den Versuchsergebnissen. Es ergaben

Ag_2SeO_3 g	AgCl g	Ag g	$AgCl:Ag_2SeO_3 =$	$Ag_2:Ag_2SeO_3 =$
0,98992	0,82715		0,835573	
1,59912	1,33600		0,835460	
2,70573	2,26087		0,835586	
0,26204	0,21897	0,16480	0,835636	0,628911
0,58078	0,48522	0,36534	0,835462	0,629050
0,70614	0,58999	0,44417	0,835514	0,629012
0,80811	0,67532	0,50821	0,835678	0,628887
0,98396	0,82232	0,61882	0,835725	0,628908
1,29685	1,08350	0,81562	0,825486	0,628924
1,63103	1,36288	1,02588	0,835595	0,628977
2,00162	1,67234	1,25884	0,835493	0,628910
		Mittel	0,835564	0,628947
			$\pm$ 0,000016	$\pm$ 0,000014

Aus dem Verhältnis $AgCl:Ag_2SeO_3$ ergibt sich **Se = 79,3,**
ebenso aus $Ag_2:Ag_2SeO_3$ **Se = 79,3.**

Aus diesen zusammenfallenden Werten darf man aber nicht den Schluß ziehen, daß die Überführung des Silberselenits in Silberchlorid und dann in metallisches Silber quantitativ und einwandfrei verlaufen wäre. Es handelt sich nur um eine zufällige Übereinstimmung der Mittelwerte. Wenn man nämlich die einzelnen Zahlenpaare zur Berechnung des Atomgewichtes des Se benutzt, so fehlt die Übereinstimmung bis auf einen Fall vollständig und wir müssen hieraus im Gegenteil den Schluß ziehen, daß das Lenhersche Verfahren noch nicht genügend ausgearbeitet ist und noch Fehlerquellen enthält. Die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Gewichte im luftleeren Raum. Für die Umrechnung auf den luftleeren Raum wurde die Dichte des Silberselenits zu 5,9297 bestimmt. Aus den schon oben dargelegten Gründen müssen wir diese Werte für das Atomgewicht des Se als etwas zu hoch betrachten.

Lenher hat dann noch ein zweites Verfahren angewendet und Ammoniumhexabromoselenit $(NH_4)_2SeBr_6$ mit Hydroxylamin zu elementarem Selen reduziert, das dann im Goochtiegel getrocknet und gewogen wurde. Es

wurde gereinigtes Ammoniumbromid in wässeriger Lösung mit den erforderlichen Mengen reinen Selens und Broms versetzt, worauf sich beim Eindampfen das Bromoselenit ausschied, das noch mehrere Male aus verdünnter Bromwasserstoffsäure umkristallisiert wurde. Nach dem Trocknen im Natronkalk-Exsiccator wurde es unter dem Mikroskop auf Reinheit geprüft, wobei zwischen den roten Bromoselenitkristallen keine weißen NH_4Br-Kristalle wahrgenommen werden konnten. Diese Reinheitsprüfung ist nicht zuverlässig. Auch die Art der Trocknung ist nicht entfernt ausreichend, um Mutterlauge und Feuchtigkeit zu beseitigen. Das durch Reduktion mit Hydroxylamin erhaltene Se wurde dann auf einem Asbestpolster im Goochtiegel gesammelt und nach dem Trocknen bei 100⁰ gewogen. Die Anwendung eines Asbestfilters ist aber bei Präzisionsarbeiten nicht angebracht und vollends reicht die Trocknung bei 100⁰ durchaus nicht aus, um das Se vollständig von Feuchtigkeit zu befreien. Die Ergebnisse, die Lenher nach diesem Verfahren erhielt, beweisen auch dessen nicht ausreichende Zuverlässigkeit. Es ergaben

		Se : $(NH_4)_2SeBr_6$ =
1,00059 g $(NH_4)_2SeBr_6$	0,13324 g Se	0,133161
1,50153 „ „	0,20022 „ „	0,133344
2,00059 „ „	0,26649 „ „	0,133206
2,00126 „ „	0,26657 „ „	0,133201
3,00125 „ „	0,39958 „ „	0,133138
4,00216 „ „	0,53346 „ „	0,133293
5,00218 „ „	0,66656 „ „	0,133254
5,03001 „ „	0,66998 „ „	0,133197
	Mittel	0,133224

Die Übereinstimmung ist nicht hervorragend, die größte Abweichung beträgt 0,15 Proz.! Aus dem Mittelwerte berechnet sich mit N = 14,008 und Br = 79,916 **Se = 79,2.**

9. Im Jahre 1901 hat Steiner[19]) gelegentlich einer Untersuchung über organische Tellurverbindungen auch zwei Verbrennungen des Diphenylselenids $(C_6H_5)_2Se$ ausgeführt und aus den gefundenen CO_2-Mengen das Atomgewicht des Se berechnet. Es ergaben

0,2812 g $(C_6H_5)_2Se$	0,6375 g CO_2
0,5371 „ „	1,2158 „ „

Hieraus folgt **Se = 78,9** und **Se = 79,1.**

Es braucht wohl kaum weiter ausgeführt zu werden, daß eine organische Verbrennung mit ihren vielen Fehlerquellen kein geeignetes Verfahren zur Bestimmung von Atomgewichten ist. Abgesehen davon, daß nur zwei Verbrennungen vorliegen, weichen die beiden Ergebnisse auch derartig voneinander ab, daß wir sie nicht weiter in Betracht ziehen können.

10. Nicht viel mehr Vertrauen verdient auch die elektrolytische Bestimmung des Ag im Ag_2SeO_3 durch Julius Meyer[20]) im Jahre 1902. Das verwendete Silberselenit war nicht genügend getrocknet. Elektrolysiert wurde in zyankalischer Lösung, in der aber nach Nernst und Farup[21]) infolge Oxydation durch den Sauerstoff der Luft und der Anode wieder Lösung des

abgeschiedenen Ag eintritt. Unter möglichster Berücksichtigung dieser Ag-Mengen wurden in 5 Versuchen aus 6,7606 g Ag_2SeO_3 4,2537 g Ag ausgeschieden. Daraus berechnet sich **Se = 79,2.**

Die nicht schlechte Übereinstimmung der 5 Versuche unter sich sagt über die Zuverlässigkeit des Verfahrens gar nichts aus. Es liegt eine Erstlingsarbeit vor, bei der verschiedene Fehlerquellen noch nicht genügend berücksichtigt worden sind, und die über die vorhergehenden Untersuchungen nicht hinausführt.

11. Im Jahre 1910 haben Kuzma und Krehlik[26]) eine Untersuchung veröffentlicht, in der sie sorgfältig gereinigtes Selendioxyd im geschlossenen Rohr mit schwefliger Säure zu Se reduzieren. Da diese wichtige Arbeit bisher nicht in deutscher Sprache wiedergegeben ist, sei sie etwas ausführlicher besprochen. Zur Reinigung des Selens verwandelten es die Verfasser durch Schmelzen mit Salpeter in Selenat, das mit H_2SO_4 von Salpetersäure und durch Einleiten von H_2S von Schwermetallen befreit wurde. Durch Kochen mit konzentrierter HCl und Behandeln mit SO_2 wurde dann das Se wieder ausgefällt, sorgfältig durch Waschen von den letzten Spuren HCl und H_2SO_4 gereinigt und mittels HNO_3 zu Selendioxyd oxydiert, das in einer Platinschale umsublimiert und in braunen Flaschen aufbewahrt wurde. Dieses SeO_2 war frei von Selensäure und von Tellur. Bemerkenswert war, daß das Umsublimieren des SeO_2 in Glas stets ein durch Se rötlich gefärbtes Erzeugnis gab; die Verfasser nehmen an, daß Unreinheiten des Glases auf das SeO_2 reduzierend wirkten; vollständig weiß konnte das SeO_2 nur bei der Sublimation in Platin erhalten werden. Nach den Untersuchungen von Meyer und Jannek[28]) ist es indessen auch möglich, Selendioxyd durch Umsublimieren in Glas völlig weiß zu erhalten, wenn man die Sublimation in einer Atmosphäre vornimmt, die neben O_2 auch geringe Mengen von Stickoxyden enthält. Zu beachten ist die große Neigung des Selendioxyds, Wasser anzuziehen. Zur Analyse wurden kleine Mengen dieses SeO_2 aus einem Pt-Röhrchen in Luft (die durch Ausglühen von organischen Substanzen und durch P_2O_5 von Feuchtigkeit befreit worden war) in einem Apparate, der dem Richards'schen Sublimationsapparate[18]) ähnlich ist, in ein anderes Pt-Röhrchen hinüber sublimiert und in ein Wägegläschen befördert. Nach dem Abwägen wurde die Substanz dann in ein Bombenrohr gespült, mit Salzsäure und konzentrierter SO_2-Lösung versetzt, eingeschmolzen und mehrere Stunden in kochendem Wasser erhitzt, worauf nach vorsichtigem Öffnen das ausgeschiedene Se in einen Platinfiltertiegel abfiltriert und nach dem Trocknen bei 135^0 gewogen wurde.

Die Verfasser haben eine Reihe von Fehlerquellen berücksichtigt und gefunden, daß Asbest als Filtermaterial für Präzisionsarbeiten unbrauchbar ist, daß gewisse Glassorten bei mehrfacher Benutzung immer weniger widerstandfähig gegen Wasser und Säuren werden und daß die herausgelöste Kieselsäure vom Se adsorbiert, durch schnelles Waschen aber wieder entfernt werden kann. Auffällig ist ihre Beobachtung, daß das feingepulverte Selen schon bei 140^0 in geringem Maße zu verdampfen scheint, da sie über dem zu trocknenden Selen einige Male einen sehr schwachen, rötlichen Beschlag wahrnahmen. Es scheint uns nicht ganz sicher, daß dieser verdächtige Niederschlag von einer Flüchtigkeit des Se herrührt, da die Dampfspannung des Se bei 140^0 nach Meyer und Jannek[28]) noch unmerklich klein ist. Zur

vollständigen Trocknung des Se reicht nach Kuzma und Krehlik eine Temperatur von 135° während 2 Stunden aus.

Es ergaben (in Luft gewogen)

SeO_2	Se	$SeO_2 : Se =$
0,44245 g SeO_2	0,31523 g Se	1,40358
0,61918 „ „	0,44122 „ „	1,40334
1,39106 „ „	0,99109 „ „	1,40357
0,66740 „ „	0,47544 „ „	1,40375
0,65154 „ „	0,46414 „ „	1,40376
0,96042 „ „	0,68417 „ „	1,40377
1,21088 „ „	0,86256 „ „	1,40382
0,75468 „ „	0,53760 „ „	1,40379
0,38577 „ „	0,27486 „ „	1,40351
1,51040 „ „	1,07594 „ „	1,40380
	Mittel	1,40367 ± 0,000034.

Die größte Abweichung beträgt 0,034 Proz. Aus dem Mittelwerte berechnet sich dann, auf Wägungen in Luft bezogen **Se = 79,27.**

Unter Berücksichtigung, daß die Dichte des SeO_2 = 3,954, die des amorphen Se = 4,28, die des grauen, metallischen Se = 4,78 ist, berechnen die Verfasser das Atomgewicht des Selens, auf den luftleeren Raum bezogen, zu **Se = 79,26.**

12. Die letzte gravimetrische Atomgewichtsbestimmung des Se rührt von Julius Meyer und Jannek[28]) aus dem Jahre 1913 her. Sie bildet eine gewisse Ergänzung zu der vorhergehenden Untersuchung von Kuzma und Krehlik[26]), indem die Verfasser zu dem einfachsten analytischen Verfahren zurückkehren und zu bestimmen versuchen, wieviel Selendioxyd aus Selen durch Oxydation erhalten wird. Zur Kontrolle wurde das erhaltene SeO_2 in einigen Fällen wieder zu Se reduziert und mit der Ausgangsmenge verglichen. Die Oxydation des mehrfach gereinigten Selens erfolgte in einwandfreier Weise in einem Quarzapparat durch Luft, die etwas N_2O_4 enthielt. Die adsorbierten Stickoxyde wurden aus dem SeO_2 durch Umsublimieren in reiner Luft ausgetrieben. Durch besondere Kontrollwägungen wurde festgestellt, daß das verwendete Se frei von Feuchtigkeit war. Einen großen Vorteil gegenüber den früheren Arbeitsverfahren erblicken wir darin, daß die Wägungen, die Oxydation und das Umsublimieren in ein und demselben Apparat erfolgen, daß also Umgießen usw. vermieden wird. Die Reduktion des erhaltenen SeO_2 als Kontrolle wurde in einem besonderen Apparate vorgenommen, der jeden Verlust durch Verspritzen usw. verhindern sollte. Das Se wurde dann in einem Platinfiltertiegel bei 175° getrocknet und zur Wägung gebracht.

Es ergaben, auf den luftleeren Raum bezogen,

Se	SeO_2	Se (reduziert)	$SeO_2 : Se =$
2,32307 g Se	3,26249 g SeO_2	—	1,40439
2,00162 „ „	2,81083 „ „	—	1,40428
2,14178 „ „	3,00789 „ „	—	1,40439
3,29634 „ „	4,62932 „ „	3,29632 g Se	1,40438
2,10447 „ „	2,95522 „ „	—	1,40426
4,82540 „ „	6,77635 „ „	—	1,40431
5,91415 „ „	8,30670 „ „	—	1,40431
2,43479 „ „	3,41935 „ „	2,43476 g Se	1,40437
2,95206 „ „	4,14583 „ „	2,95204 „ „	1,40439
3,27487 „ „	4,59007 „ „	—	1,40435
		Mittel	1,40434
			± 0,00001

Die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Versuchen ist recht befriedigend. Die Kontrollversuche verliefen allerdings nur in drei Fällen völlig einwandsfrei, da einige Male kleine Verluste durch Verspritzen usw. beim Umgießen usw. eintraten. In den drei Fällen zeigt sich ein Verlust von 0,02, 0,03 und 0,02 mg Se, der aber innerhalb der Versuchsfehler liegt. Wir erblicken hierin einen Beweis für die Zuverlässigkeit unseres Verfahrens. Aus dem Mittelwerte ergibt sich dann **Se = 79,14.**

B. Gasvolumetrische Verfahren.

Mit Hilfe der Dichte des Selenwasserstoffes haben im Jahre 1912 Bruylants und Bytebier[27]) das Atomgewicht des Se bestimmt. Zur Messung des Litergewichtes des H_2Se benutzen sie eine Apparatur, die mit der von Burt und Gray beim HCl verwendeten[24]) fast identisch ist. Der Selenwasserstoff wurde nach verschiedenen Verfahren aus $Al_2Se_3 + H_2O$ und aus $H_2 + Se$ bereitet, während das Moissan-Étardsche Verfahren (Se + Kolophonium) versagte. Das Litergewicht des H_2Se, bezogen auf 0^0, 760 mm Meereshöhe und 45^0 Breite ergab sich bei Benutzung von vier Ballons verschiedener Größe im Mittel zu je 3,67118, 3,67111, 3,67168 und 3,67185 g, der Unterschied zwischen diesen Mittelwerten beträgt also nur 0,02 Proz. Vergleicht man aber die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen in sich, so treten erheblich größere Abweichungen auf. So differieren die Werte bei den Messungen mit Ballon III bis zu 0,037 Proz., und mit Ballon IV sogar bis zu 0,047 Proz. Die Genauigkeit der gravimetrischen Messungen von Kuzma-Krehlik und von Meyer-Jannek ist also größer als die der gasvolumetrischen Messungen von Bruylants-Bytebier. Als mittleres Litergewicht nehmen wir L = 3,6715, ohne Korrektur für die Schwere in Löwen, mit einer Genauigkeit von 1 : 2000.

Dieses Litergewicht wird dann nach Berthelots Methode der Grenzdichten[23]) mit dem Litergewicht des Sauerstoffes verglichen, das die Verfasser zu L = 1,4295 bestimmen. Es wird die Kompressibilität des H_2Se gemessen und $A^1_0 = 0{,}01302$ gefunden, während dieselbe Größe für O_2 mit 0,00096 als bekannt vorausgesetzt wird. Dann ergibt sich das Molekulargewicht des H_2Se zu $M = 32 \cdot 3{,}6715 \cdot 0{,}98698 / 1{,}4295 \cdot 0{,}99904 = 81{,}196$. Mit H = 1,008 erhalten wir dann **Se = 79,18.**

Obwohl dieses Ergebnis den niedrigen Wert von Meyer und Jannek 79,14 zu bestätigen scheint, können wir ihm kein allzu großes Gewicht beilegen. Denn die Auswertung des Molekulargewichtes des H_2Se aus dem Litergewichte mit Hilfe der kritischen Konstanten führt zu etwas anderen Werten, als sie Bruylants und Bytebier nach der Grenzdichtenmethode erhalten haben. Wenn wir auch das Litergewicht des H_2Se als genügend genau bestimmt ansehen, so ist doch die Auswertung des Atomgewichtes des Se daraus für unsere Zwecke noch nicht genügend zweifelsfrei.

In dieser zurückhaltenden Bewertung der vorliegenden gasvolumetrischen Bestimmung des Atomgewichtes des Selens werden wir auch noch durch die sich anschließenden weiteren Veröffentlichungen von Bruylants und seinen Mitarbeitern gestützt. Bruylants und Dondeyne[30]) haben nicht nur das Litergewicht des Selenwasserstoffes, sondern vor allem auch seine Kompressibilität in Anlehnung an ein Verfahren neu bestimmt, das Moles beim Bromwasserstoff benutzt hat. Der Selenwasserstoff wurde wiederum aus

Aluminiumselenid mit Wasser dargestellt und durch Ausfrieren aufs Sorgfältigste gereinigt. Im reinen Zustande greift er Quecksilber nicht an. Spuren von Luft aber wirken zersetzend und müssen daher ausgeschlossen werden.

Die Bestimmung des Litergewichtes des Selenwasserstoffes bei Atmosphärendruck in einem Glasballon von 761,592 ccm in vier Versuchen ergab Werte, die nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen zwischen 3,67125 und 3,67324 lagen und den Mittelwert 3,67219 lieferten. Bei vier Messungen in einem zweiten Ballon vom Inhalte 312,950 ccm lag das Litergewicht zwischen 3,67127 und 3,67316 und hatte im Mittel den Wert 3,67217. Bei einem dritten Ballon von 206,967 ccm Inhalt lagen fünf Messungen zwischen 3,67139 und 3,67260 mit einem Mittelwerte von 3,67198. Die Übereinstimmung dieser 13 Messungen geht nur bis auf 1:2000, reicht also auch hier nicht an die Genauigkeit der oben erwähnten gravimetrischen Messungen heran. Aus sämtlichen 13 Messungen ergibt sich schließlich das Litergewicht

$$L = 3{,}67211,$$

also etwas höher, als Bruylants und Bytebier früher gefunden hatten. Nach Anbringung der Korrektur für die Schwere in Löwen erhalten wir

$$L = 3{,}67018.$$

Zur Bestimmung der Kompressibilität des Selenwasserstoffgases haben Bruylants und Dondeyne dann das Litergewicht des H_2Se bei $^2/_3$ und $^1/_3$ Atmosphärendruck bestimmt. 12 Messungen in 3 Ballons verschiedener Größe bei $^2/_3$ Atmosphärendruck ergaben im Mittel den Wert $L = 3{,}65732$ mit Abweichungen von 1:1300; 12 Messungen in 3 Ballons verschiedener Größe bei $^1/_3$ Atmosphärendruck ergaben im Mittel $L = 3{,}64407$ mit Abweichungen von 1:400.

Aus diesen Werten berechnen die Verfasser dann nach dem Verfahren von Guye die Abweichung des H_2Se von dem Gasgesetze zu $1 + \lambda = 1{,}01095$ und die Kompressibilität des H_2Se zu $A^1_0 = 0{,}01083$, während Bruylants und Bytebier oben den erheblich höheren Wert $A^1_0 = 0{,}01302$ gefunden hatten. Bei der Auswertung des Molekulargewichtes des H_2Se aus diesen Ergebnissen benutzen Bruylants und Dondeyne für das Normalgas Sauerstoff etwas andere Zahlen als Bruylants und Bytebier, indem sie das Litergewicht des Sauerstoffs nach Moles $L = 1{,}4289$ und $1 + \lambda = 1{,}00097$ setzen. Dann wird das Molekulargewicht des H_2Se gleich 81,382, woraus sich das Atomgewicht des Selens zu **Se = 79,37** berechnet.

Die Schwäche der Untersuchung liegt weniger in der Bestimmung des Litergewichtes des Selenwasserstoffes, als in der erheblichen Ungenauigkeit der Bestimmung der Kompressibilität dieses Gases, worauf wir schon bei der Besprechung der Untersuchung von Bruylants und Bytebier hingewiesen haben. Bruylants und Dondeyne verschließen sich diesem Mangel auch nicht, stellen neue Untersuchungen in Aussicht und betrachten die gefundenen Werte nur als vorläufig.

Wir können die Untersuchung von Bruylants und Dondeyne als einen neuen Beleg für unsere schon wiederholt geäußerte Ansicht betrachten, daß die gasvolumetrischen Verfahren zur Bestimmung von Atomgewichten allgemein vorläufig noch nicht an die gravimetrischen Verfahren inbezug auf Zuverlässigkeit heranreichen. Nur bei ganz wenigen Gasen, z. B. beim

Stickstoff, sind die Abweichungen von den Gasgesetzen so gering, daß die Kompressibilitäten und damit die Grenzdichten sich genügend genau extrapolieren lassen.

Für die schließliche Auswertung des Atomgewichtes des Selens kommt der Wert Se = 79,37 von Bruylants und Dondeyne nicht in Frage.

Nicht viel weiter führt endlich eine dritte Untersuchung von Bruylants, Lafortune und Verbruggen[32]) aus dem Jahre 1924. Hier sind die Verfasser von mehreren Selenproben verschiedenen Ursprungs ausgegangen und haben nach sorgfältiger Reinigung und nach spektroskopischer Prüfung aus dem gereinigten Selen den erforderlichen Selenwasserstoff durch Zersetzung von Aluminiumselenid mittels Wasser oder durch Synthese aus Selen und Wasserstoff bei 700^0 dargestellt. Er wurde wie in den früheren Untersuchungen durch Verflüssigen und Ausfrieren gereinigt. Es kamen 7 Glasballons zur Anwendung, deren Inhalt zwischen 762,949 und 204,082 ccm lag. 53 Bestimmungen bei Atmosphärendruck ergaben für das Litergewicht des Selenwasserstoffs nach Anbringung der erforderlichen Korrekturen Werte, die zwischen L = 3,66323 und 3,66577 lagen. Ihr Mittel war L = 3,66431, oder umgerechnet auf die Breite von Löwen, L = 3,66240. 22 Versuche bei $^2/_3$ Atmosphärendruck ergaben Werte zwischen 3,64527 und 3,64989, im Mittel L = 3,64820. Bei $^1/_3$ Atmosphärendruck ergaben 35 Messungen Werte zwischen 3,63245 und 3,64099, im Mittel L = 3,63549. Hieraus berechnet sich nun die Abweichung von den Gasgesetzen zu $1 + \lambda = 1{,}01053$, woraus dann $A^1_0 = \frac{0{,}01053}{1{,}01053} = 0{,}01042$ folgt, Werte, die von den von Bruylants und Dondeyne und von Bruylants und Bytebier gefundenen nicht unerheblich abweichen.

Das Molekulargewicht des Selenwasserstoffes berechnet sich für die Breite von Löwen dann zu

$$M = 32 \cdot 3{,}66249 \cdot 1{,}00097 \;/\; 1{,}4289 \cdot 1{,}01053 = 81{,}243,$$

woraus dann das Atomgewicht des Selens sich zu **Se = 79,23** ergibt.

Aber auch diesem Werte können wir aus den oben dargelegten Gründen noch kein erheblicheres Gewicht als den gravimetrischen Ergebnissen beilegen. Wenn ein und dasselbe Verfahren bei Anwendung derselben Sorgfalt zu drei so abweichenden Werten wie 79,18, 79,37 und 79,23 führt, so müssen dem Verfahren selbst noch erhebliche Fehlerquellen anhaften.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Se =
Berzelius	1826	Se : 4 Cl	79,2
Sacc	1847	Se : SeO_2	78,3
		SeO_2 : Se	78,7
Erdmann und Marchand	1849	HgSe : Hg	78,9
Dumas	1859	Se : 4 Cl	79,4
Petersson und Ekman	1876	Ag_2SeO_3 : Ag_2	79,0
		SeO_2 : Se	79,08
Lenher	1898	Ag_2SeO_3 : AgCl	79,3
		Ag_2SeO_3 : Ag	79,3
		$(NH_4)_2SeBr_6$: Se	79,2

Autor	Jahr	Verhältnis	Se =
Jul. Meyer	1902	$Ag_2SeO_3 : Ag$	79,2
Kuzma und Krehlik	1910	$SeO_2 : Se$	79,26
Bruylants und Bytebier	1912	Vol. H_2Se : Vol. O_2	79,18
Jul. Meyer und Jannek	1913	$Se : SeO_2$	79,14
Bruylants und Dondeyne	1922	Vol. H_2Se : Vol. O_2	79,37
Bruylants, Lafortune und Verbruggen	1924	Vol. H_2Se : Vol. O_2	79,23.

Zusammenfassung.

Wie die erheblich voneinander abweichenden Werte der Übersicht zeigen, ist das Atomgewicht des Selens noch nicht mit der anzustrebenden Sicherheit festgelegt worden. Für die Auswahl des besten und zuverlässigsten Wertes können nur die Ergebnisse der Untersuchungen von Kuzma-Krehlik und Meyer-Jannek in Frage kommen. Denn der Wert von Pettersson und Ekman ist zweifellos zu niedrig, da das verwendete SeO_2 Spuren von Feuchtigkeit enthalten hat. Lenhers Zahlen sind ebenfalls mit einem nicht unbedenklichen Versuchsfehler behaftet, da weder sein Silberselenit noch sein Ammoniumhexabromoselenit genügend getrocknet waren. Die gasvolumetrisch gewonnenen Werte Bruylants und seiner Mitarbeiter kommen wegen der großen Abweichungen unter sich noch nicht in Betracht. So bleiben denn die beiden erheblich abweichenden Atomgewichte 79,26 und 79,14 übrig. Vielleicht kann die letzte Zahl etwas höher bewertet werden, weil die drei Kontrollversuche der Reduktion des SeO_2 zu den Ausgangsmengen Se innerhalb der Versuchsfehler zurückführen und dadurch das Verfahren auf eine höhere Stufe der Zuverlässigkeit gestellt wird. Da aber eine zweifelsfreie Entscheidung zwischen den beiden Werten noch nicht möglich ist, so setzen wir bis auf weiteres

Se = 79,20,

mit einer Unsicherheit von mehreren Einheiten der letzten Dezimale.

Literatur.

1) J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **23**, 309, 430 (1818).
2) J. J. Berzelius, Versuch einer Theorie des chem. Proportionen, deutsch von K. Blöde, 1820, S. 137.
3) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **7**, 242; **8**, 21, 423 (1826).
4) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **9**, 623 (1827).
5) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl. (1845), Bd. III, S. 1205.
6) F. Sacc, Ann. chim. phys. [3] **21**, 119; Lieb. Ann. **64**, 221; Journ. pr. Chem. **42**, 329 (1847).
7) Schrötter, Ber. Wien. Akad. **6**, 214 (1851).
8) O. L. Erdmann und Marchand, Journ. pr. Chem. **55**, 202; Lieb. Ann. **83**, 77 (1852).
9) J. Dumas, Ann. chim. phys. [3] **15**, 129 (1859); Lieb. Ann. **113**, 61 (1860).
10) Bettendorff und Wüllner, Pogg. Ann. **113**, 293 (1868).
11) Jackson, Lieb. Ann. **179**, 8 (1875).
12) O. Pettersson und G. Ekman, Nova Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. Serie III; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 1210 (1876).
13) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 35 (1891).
14) Arzruni, Physik. Chemie der Kristalle, 1893, S. 112.
15) J. W. Retgers, Zeitschr. physik. Chem. **14**, 1 (1894).

16) H. Biltz, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 385 (1896).
17) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 555 (1898).
18) Th. W. Richards, Zeitschr. physik. Chem. **31**, 235 (1899).
19) O. Steiner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 570 (1901).
20) Jul. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 1591; Zeitschr. anorg. Chem. **31**, 391 (1902).
21) W. Nernst und Farup, Zeitschr. Elektrochem. **8**, 569 (1902).
22) v. Wartenberg, Zeitschr. anorg. Chem. **56**, 320 (1907).
23) D. Berthelot, Compt. rend. **144**, 271 (1907).
24) Gray und Burt, Journ. Chem. Soc. **95**, 1633 (1909).
25) Jul. Meyer, Allotropie der chem. Elemente, 1910, S. 17.
26) B. Kuzma und Fr. Krehlik, Rozpravy ceske Akad., Kl. II, 1910, Nr. 13.
27) P. Bruylants und A. Bytebier, Bull. Acad. Roy. Belge, Classe des Scienc. **1912**, 856.
28) Jul. Meyer und Jos. Jannek, Zeitschr. anorg. Chem. **83**, 51 (1913).
29) F. W. Aston, Nature **110**, 664 (1922); Phil. Mag. [6] **45**, 934 (1923).
30) P. Bruylants und J. Dondeyne, Bull. Acad. Roy. Belg., Classe des Sciences **1923**, 387.
31) E. Carozzi, Gazz. chim. ital. **54**, 556 (1924).
32) P. Bruylants, F. Lafortune und L. Verbruggen, Bull. Acad. Roy. Belge, Classe des Sciences, **1924**, 1.

Abgeschlossen im August 1925.

Julius Meyer.

Selen.

Geschichtliches. Im Jahre 1817 untersuchte Berzelius[1]) in Gemeinschaft mit Gahn den roten und hellbraunen Bodensatz der Schwefelsäure aus den Bleikammern zu Gripsholm, der bei der Prüfung vor dem Lötrohre wie fauler Rettich roch und ein Bleikorn zurückließ; dieser Geruch sollte nach Klaproth auf Tellur hindeuten. Das Interesse an diesem seltenen Element veranlaßte Berzelius, den Schlamm zu sammeln, der sich bei der Bereitung der Schwefelsäure aus Fahluner Schwefel gebildet hatte und der nach Gahn gelegentlich den gleichen Geruch aufgewiesen hatte. Eine Untersuchung des Schlammes förderte aber nicht Tellur, sondern ein neues Element zutage, welches dem Te sehr ähnlich war. „Ich nannte ihn also, um diese Analogie mit dem Namen anzudeuten, Selen, vom griechischen Worte Σεληνη, welches Mond bedeutet, da Tellus der Name unserer Erde als Planet ist". Berzelius untersuchte den neuen Stoff sofort in so eingehender Weise[1, 4, 11, 27, 28]), daß spätere Forscher nur wenig Neues hinzufügen konnten. Stromeyer[9]) fand das Selen 1824 im Schwefel der liparischen Insel Vulcano. Mitscherlich[13]) entdeckte 1827 die Selensäure und konnte durch Untersuchung der Selenate und Sulfate wichtige Beiträge zur Lehre der Isomorphie erbringen, die er 1819 aufgestellt hatte. Mit den Entstehungsbedingungen der allotropen Formen des Selens beschäftigte sich 1851 Hittorf[33]) und fand hierbei das verschiedene elektrische Leitvermögen der einzelnen Selenmodifikationen auf. Rathke[62]) entdeckte 1865 die Selenoschwefelsäure und die Selenotrithionsäure. Außerdem machte er die Existenz eines Selenkohlenstoffs wahrscheinlich. Die merkwürdige Einwirkung des Lichtes auf das elektrische Leitvermögen des Selens wurde 1873 von May[86]), einem Gehilfen von Willoughby Smith, und von Sale[87]) beobachtet. Im Jahre 1902 stellten Pope und Neville[220]) die ersten optisch aktiven, organischen Selenverbindungen her. Die Existenzbedingungen der verschiedenen Formarten des Selens und die Abhängigkeit ihrer Leitfähigkeit von der Belichtung wurden 1907 von Marc[275]) teilweise aufgeklärt. Zur selben Zeit setzen die Bemühungen ein, das Selen in kolloidaler Form oder in Form von organischen Verbindungen in der Medizin zu verwenden. Nach Auffindung eines bequemen Weges zur Darstellung größerer Mengen von Selensäure durch Jul. Meyer[423]) im Jahre 1921 wurde diese Säure dann auch in komplexe Verbindungen in nichtionisierbarer Form eingeführt.

Vorkommen. Das Selen ist auf der Erde weit verbreitet, kommt aber überall nur in sehr geringen Mengen vor. Eigentliche Selenlagerstätten gibt es nicht. Auch im Meteoreisen[170]) soll sich Se vorfinden.

Die Angaben über das Auftreten von gediegenem Selen sind nicht sehr zuverlässig. Nach del Rio[21]) soll es in elementarem Zustande neben ver-

änderlichen Beimengungen im Riolith von Culebras in Mexiko vorgekommen sein. Ferner[369]) wurde gediegenes Selen als Begleiter des Metahewettits, eines kalifornischen Vanadiumminerals aus dem Paradox Valley, beschrieben; es bildet tiefrote, durchscheinende, 0,05 mm lange, in der Längsrichtung auslöschende Prismen. Meistens ist das Selen ein anhänglicher Begleiter des Schwefels, mit dem es Mischkristalle zu bilden vermag. So enthält der vulkanische Schwefel der liparischen Insel Volcano geringe Mengen von Selen; dieser Selenschwefel bildet derbe, geschichtete Krusten von orangeroter bis rötlicher Farbe. Auch auf Hawai[376a]) hat man Selenschwefel gefunden. In den Solfataren von Neapel findet sich[57]) Selen bis zu 0,264 Proz. Ein Selentellur von Honduras soll 30 Proz. Se enthalten.

Etwas häufiger treten Selenide von Schwermetallen auf, die mit den entsprechenden Sulfiden meistens isomorph sind und diese sehr oft begleiten. Besonders der Harz ist reich an Fundstellen für Schwermetallselenide gewesen, während jetzt auch einzelne Vorkommen in Mexiko und in La Plata aufgedeckt worden sind[1, 4, 9, 10, 11, 15, 21, 22, 23, 27, 28, 59, 67]). Hierher gehört der Klausthalit PbSe, der bis zu 28,8 Proz. Se enthält; der Lerbachit und der Zorgit scheinen Gemenge von PbSe mit andern Seleniden zu sein, vor allem mit HgSe und mit Cu_2Se. Andere Selenide sind der Tiemannit HgSe, der Berzelianit Cu_2Se, der Naumannit Ag_2Se, der Onofrit Hg(S, Se), der Eukairit $(Ag, Cu)_2Se$, der Crookesit $(Cu, Ag, Tl)_2Se$, der Selenwismutglanz (Frenzelit) $Bi_2(S, Se)_3$ oder Guanajuatit, der Aguilarit $(Ag, Cu)_2Se$, der Selenbleiwismutglanz oder Weibullit $[Bi(S, Se)_2]_2Pb$, der Umangit $(Cu, Ag)_2Se \cdot CuSe$.

Nach Jul. Meyer und H. Bratke[474]) kann von den natürlich vorkommenden Selenmineralien nur der Eukairit als wirkliches Doppelselenid von der Formel $Ag_2Se \cdot Cu_2Se$ betrachtet werden, während Umangit, Zorgit, Lerbachit und Crookesit als mechanische Gemenge mehrerer Selenide aufzufassen sind. Garelli[476]) wiederum betrachtet den Umangit als Doppelselenid $CuSe \cdot Cu_2Se$.

Auch in einigen Gold-Tellurerzen Westaustraliens tritt Selen in merklichen Mengen auf, indem es das Tellur anscheinend isomorph vertritt. In ähnlicher Weise hat es sich in einigen Goldgängen Sumatras gefunden. Häufig ist das Selen in den Gold-Silbergängen Argentiniens angetroffen worden. Auch bildet es einen charakteristischen Gemengteil der Vanadin- und Uranerze im südwestlichen Colorado und im östlichen Utah.

In Form der selenigen Säure tritt uns das Selen im Chalkomenit als Kupferselenit $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ entgegen, und zwar neben Molybdomenit $PbSeO_3$ und Kobaltomenit $CoSeO_3$. Der Kerstenit[23]) von Friedrichsglück und Eisfeld soll kupferhaltiges Bleiselenit sein, während er von anderer Seite[180]) als Selenbleispat $PbSeO_4$ betrachtet wird. (Das Mineral „Selenit" hat aber mit dem Selen nichts zu tun, sondern besteht aus Calciumsulfat.)

In Spuren ist das Selen in den meisten Sulfiden vorhanden. Obwohl der Se-Gehalt der Pyrite sehr gering ist, reichert er sich bei der Schwefelsäurefabrikation infolge der großen Mengen verbrannter Kiese derartig im Flugstaube und im Schlamm der Bleikammern an, daß eine Gewinnung ohne erhebliche Schwierigkeiten möglich ist.

In sehr kleinen Mengen wurde das Selen gelegentlich auch im metallischen Kupfer und Silber gefunden, wo es dann die Eigenschaften dieser Metalle ähnlich wie Schwefel sehr ungünstig beeinflußt[75, 98, 109, 175]).

In den Quellen von La Roche-Posay (Vienne) wurden 0,2 g Se im Liter gefunden[285]. Spurenweise wurde SeH_2 in Regen und Schnee nachgewiesen[392b]. Im tierischen und pflanzlichen Organismus ist Selen nicht vorhanden[385, 392a, 404a].

Gewinnung. Infolge der spärlichen Verwendung des Selens hat sich eine Verarbeitung von Selenerzen unmittelbar auf das Metalloid bisher nicht als angebracht erwiesen, um so weniger, als die Selenerze ziemlich selten sind. Dagegen fällt das Selen bei der Verarbeitung von selenhaltigen Schwefelkiesen häufig[1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 11, 18, 23, 26, 27, 28, 37, 41, 49, 69, 114, 129, 195, 206, 230] als wertvolles, wenn auch störendes Nebenprodukt ab, so bei der Schwefelsäuregewinnung nach dem Bleikammerverfahren. Das in den Kiesen enthaltene und an Kupfer, Arsen, Eisen, Blei usw. gebundene Selen wird beim Rösten in den Kiesöfen zuerst zu Selendioxyd oxydiert und bei der hohen Temperatur der Öfen mit den Röstgasen fortsublimiert[257]. Ob in den heißen Ofengasen infolge der reduzierenden Wirkung des SO_2 dann wieder elementares Selen auftritt, konnte bisher nicht entschieden werden; möglicherweise liegt bei den hohen Temperaturen ein Gleichgewicht zwischen S, Se, SO_2 und SeO_2 vor. Ein Teil des Selens bleibt in den Flugkanälen liegen und kann aus dem Flugstaub gewonnen werden[41, 153]. Krafft will das Selen mit dem andern Flugstaub durch einen elektrischen Gasreiniger niederschlagen. Dennis und Koller[391] schmelzen 300 g Flugstaub mit 200 g wasserfreier Soda und 775 g Natriumsuperoxyd, filtrieren vom Al- und Zn-Hydroxyd ab, kochen das Filtrat zur Entfernung der Kieselsäure mit konzentrierter Salzsäure und reduzieren die gebildete Selensäure, die durch Kochen mit HCl in selenige Säure übergeführt worden ist, mit schwefliger Säure zu elementarem Selen.

Gehen die Röstgase in den Bleikammerbetrieb, so bleiben ungefähr 20 Proz. des Selens im Gloverturm, während der Rest in die Kammern gelangt. Der Gehalt und die Zustandsform des Selens in der Gloversäure hängt von ihrer Konzentration und ihrem Gehalte an nitrosen Gasen ab. Ist sie sehr konzentriert und nicht völlig denitriert, so liegt das Selen nur als Dioxyd vor; vollständig denitrierte Gloversäure enthält das Selen in einer Verbindungsform, welche beim Verdünnen der Säure unter Abscheidung von rotem Selen zerfällt, also wohl als $SSeO_3$. Dieser, wenn auch nur sehr geringe Selengehalt konzentrierter Schwefelsäure ist häufig recht bedenklich, da das Selen ebenso giftig wie Arsen zu sein scheint.

In den Bleikammern selbst wird das Selen teilweise zu SeO_2 oxydiert, und zwar in erster Linie dort, wo sich Nitrosylschwefelsäure bildet oder durch Wasser zersetzt wird. Die Gegenwart von SO_2 scheint ohne reduzierende Wirkung zu sein, solange Stickoxyde und Luftsauerstoff zugegen sind. Auf diese Weise gelangt das Selen auch in die Kammersäure. Das Selen, welches in den Bleikammern der Oxydation zum Dioxyd entgangen ist, setzt sich allmählich ab, sammelt sich im Bleikammerschlamm und verleiht diesem eine rötlich-graue Farbe.

Die Selenmengen, die man aus der Gloversäure durch Verdünnen erhalten kann[19, 124, 130], sind nur gering. Weit größere Mengen kann man aus dem Bleikammerschlamm gewinnen, der in besonders günstigen Fällen bis zu 12 Proz. Se enthalten hat. Eine Aufarbeitung wird aber auch noch durchgeführt, wenn die Ausgangskiese nur 0,02 Proz. Se und der daraus erhaltene Bleikammerschlamm dann 1 bis 2,6 Proz. Se enthalten. Zur Gewinnung des

Se aus dem Bleikammerschlamm wird das Selen entweder zum leicht löslichen SeO_2 oxydiert oder durch Behandeln mit Kaliumcyanid als KCNSe in Lösung gebracht. Aus den abfiltrierten Lösungen läßt sich dann das Selen in ziemlich reiner Form durch Reduktionsmittel oder durch Säuren abscheiden.

Pettersson[84]) und Nilson[90]) digerieren den ausgewaschenen Bleikammerschlamm bei 80° bis 100° solange mit KCN-Lösung, bis die rötliche Farbe verschwunden und einer grauen gewichen ist. Die filtrierte Lösung, welche das Se als Selencyankalium enthält, wird dann mit Salzsäure versetzt, worauf das Selen als solches ausfällt. Dieses Verfahren eignet sich nur für kleine Schlammengen im Laboratorium, da es zu kostspielig und zu gefährlich ist. Für den Großbetrieb kommt nur die Oxydation des Selens durch Salpetersäure in Betracht.

Littmann[357]) versetzt den Schlamm mit konzentrierter Schwefelsäure und mit einer geringen Menge Natriumnitrat, wodurch das Se in SeO_2 verwandelt wird. Nach mäßiger Verdünnung, welche die Säure nicht unter 85 Proz. bringen darf, wird die Lösung mit Wasserdampf behandelt, bis eine Säure von der Dichte 1,26 oder ungefähr 30° Bé. vorliegt. Der Rest der Stickoxyde wird durch einen Luftstrom entfernt. Nach der Filtration wird etwas Salzsäure hinzugefügt und erwärmt, um etwa entstandene Selensäure zu seleniger Säure zu reduzieren, worauf durch Einleiten von Schwefeldioxyd das Selen als rote, amorphe Masse ausgefällt wird. In den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. wird der selenhaltige und durch die Filterpresse abgepreßte Bleikammerschlamm in ausgemauerten Kesseln mit 50 proz. Schwefelsäure angerührt und in die gleichmäßig verteilte Masse unter Rühren konzentrierte Salpeterlösung langsam einlaufen gelassen; unter Erwärmung entweicht Nitrose, die gewonnen wird. Graufärbung zeigt das Ende des Selenaufschlusses an. Der Rest der Nitrose wird durch Blasen mit Luft oder durch Erhitzen entfernt, Schlamm und Lösung werden durch eine Filterpresse getrennt. In der klaren Lösung wird durch Einleiten von SO_2-haltigen Gasen rotes Se gefällt, das nach dem Absaugen durch Erhitzen auf 100° in die schwarze Modifikation übergeführt wird.

Zur Gewinnung des Selens dient in Nordamerika auch Anodenschlamm, der bei der elektrolytischen Raffination des Kupfers aus selenhaltigen Erzen abfällt[404a]). Auch dieser Schlamm, der häufig sehr reich an Se neben Te ist, wird mit Salpeter und Sand geschmolzen oder mit HNO_3 etwas oxydiert, nach dem Filtrieren und Verdampfen der Salpetersäure mit HCl und SO_2 behandelt.

Das nach jedem dieser Verfahren gewonnene Selen ist bereits recht rein. Zur vollständigen Entfernung aller Verunreinigungen wird es noch einmal zu SeO_2 oxydiert und dann sublimiert. Die Oxydation kann mittels HNO_3 erfolgen, worauf man nach dem Eindampfen mit Wasser aufnimmt, abfiltriert, wieder zur Trockne eindampft und nun das SeO_2 umsublimiert[279b]). Einfacher und billiger ist das Verfahren von Jul. Meyer[432]), der das unreine Selen in großen Porzellanschiffchen in einer weiten Glasröhre durch Erhitzen in einem starken, durch rauchende Salpetersäure geleiteten Sauerstoffstrome unmittelbar zu reinem, schneeweißen, fortsublimierenden SeO_2 verbrennt, während die Verunreinigungen in dem Schiffchen zurückbleiben. Das Selendioxyd wird dann in Wasser gelöst, mit Salzsäure versetzt und mittels SO_2 oder Hydrazinhydrat zu rotem Selen reduziert. Durch Aufkochen der Lösung verwandelt

sich diese rote, schwer filtrierbare Modifikation in die blaugraue, körnige Form, die sich leicht handhaben und beliebig lange aufbewahren läßt.

Häufig wird das so gewonnene Selen noch umgeschmolzen und dann in Platten oder in Stangen gegossen, in welcher Form es meistens im Handel zu haben ist.

Verwendung. Bisher findet das Selen nur wenig Verwendung in der Praxis, während sich die Wissenschaft diesem interessanten Elemente in stärkerem Maße zugewendet hat, ohne daß aber ein eigentliches Absatzgebiet gefunden werden konnte[398]). Aus diesem Grunde wird das in der Technik abfallende Selen auch nur in geringem Umfange aufgearbeitet[437]). Es könnten erheblich größere Mengen ohne Schwierigkeiten gewonnen werden. In Nordamerika hat man Selenoxychlorid $SeOCl_2$ als Lösungsmittel für ungesättigte organische Verbindungen, für Kunstharze, Kautschuk vorgeschlagen. Ferner soll ein Zusatz von $SeOCl_2$ zu den Betriebsstoffen für Explosionsmotore das Stoßen und Schlagen vermindern und einen ruhigen Gang bewirken[431a, 440, 441, 452, 462]). Die große Ähnlichkeit des Selens mit dem Schwefel hat das Selen in einzelnen Industriezweigen versuchsweise an die Stelle des Schwefels treten lassen[413, 463]). Der mit Selen vulkanisierte Kautschuk scheint gegen das Altern beständiger zu sein als der Schwefelkautschuk[384]). Auch als Ersatz von S in der Eisen- und Stahlindustrie wurde Selen vorgeschlagen. Kleine Mengen von Alkaliselenat, Alkaliselenit oder glasigem Selen werden zum Färben von Glas verwendet[313, 314, 353, 362b, 425a]). Glas wird durch Selen rosarot, rot bis orange gefärbt. Durch oxydierende Zusätze wird die Färbung aufgehoben, weil das Se zum farblosen SeO_2 oxydiert wird. Durch reduzierende Zusätze wie As_2O_3 wird das Se wieder ausgeschieden und liegt dann wahrscheinlich in kolloidaler Form vor. Bei Gegenwart von Phosphorsäure, Zinnsäure und Fluoriden gelingt die Herstellung selenroter, getrübter Gläser nicht. (Vgl. dieses Handbuch 3, II, S. 379, 385, 386). Fenaroli[314, 353]) reduziert durch Kohle oder durch eine reduzierende Flamme. Er nimmt an, daß das Se in den roten Gläsern als Polyselenid vorhanden ist. Kolloidales Se soll blaustichig sein. Den roten Selengläsern entsprechen die Bor-Selen-Ultramarine. Auch in die Lithopone und in organische Farbstoffe läßt sich das Selen vielleicht mit Erfolg an Stelle des Schwefels einführen.

Von größerer Bedeutung für die Zukunft sind möglicherweise die biochemischen Eigenschaften des Selens und seiner Verbindungen. So wird es in verschiedenen Formen zu subkutanen Einspritzungen bei Untersuchungen über die Entwicklung des Krebses angewendet. Einige organische Selenverbindungen sollen Krebserkrankungen günstig beeinflußt haben[455, 494]).

In seiner Anwendung für photoelektrische Zwecke steht das Selen noch immer einzig da, seitdem Smith[86]) die große wissenschaftliche und technische Bedeutung der Abhängigkeit des Leitvermögens des Selens von seiner Belichtung erkannt hatte. Die Möglichkeit, durch diese Eigenschaft des Selens Schwankungen in der Beleuchtungsstärke in Schwankungen eines elektrischen Stromes umzusetzen, hat die Erfindertätigkeit immer aufs neue gereizt*). Man hat lichtempfindliche Selenzellen unter anderem zur elektrischen Fernübertragung von Bildern (Fernphotographie), in der drahtlosen Telephonie sowie zur Demonstration von sprechenden Bogenlampen zu benutzen

*) Vgl. unter anderm das ausführliche Buch von Ch. Ries, Das Selen. München 1918.

versucht[215]) und zur Messung der Energie von Röntgenstrahlen empfohlen[366]). Sie lassen sich vielleicht auch in der Gastechnik verwerten[256]), um Schwefelwasserstoff im Leuchtgas nachzuweisen, um Straßenlaternen und Leuchtboien automatisch anzuzünden und auszulöschen, um Gasuhren ein- und auszuschalten, namentlich aber um objektive photometrische Messungen durchzuführen. Zur Messung des Lichtes einzelner Sterne haben sie sich gut geeignet erwiesen[174a]); ihre Empfindlichkeitsgrenze für kleinste Lichtmengen geht weit über diejenige des menschlichen Auges hinaus, auch in bezug auf Unterschiede und Schwankungen der Lichtstärke, so daß sie zum Nachweise von Lichtquanten vorgeschlagen wurden[337b, 480]). Über die Verwendung von Selenverbindungen in photographischen Tonbädern liegen verschiedene Patente und Vorschriften vor[377]).

Physiologische Wirkungen. Nach den bisher vorliegenden spärlichen Beobachtungen scheint das Selen in Form seiner Verbindungen ebenso giftig wie das Arsen zu sein[212a]). Über die Giftwirkung des elementaren Selens ist bisher jedoch nichts bekannt. Die physiologische Wirkung des Selenwasserstoffs auf Nase und Augen übertrifft die des Schwefelwasserstoffs bei weitem. In verdünntem Zustande rufen kleine Mengen durch ihren widerwärtigen Geruch Kopfschmerzen und Übelkeit hervor; in konzentriertem Zustande bewirken auch die kleinsten Mengen eine heftige Entzündung der Augen- und der Nasenschleimhäute, die in einen Selenschnupfen übergeht. Gelangt konzentrierter Selenwasserstoff in die Bronchien, so scheint auch hier eine schmerzhafte Entzündung verursacht zu werden[474]). Ob diese Entzündungen auf eine mechanische Reizung der Organe durch das abgespaltene elementare Selen zurückzuführen sind, erscheint zweifelhaft, es liegen wohl spezifische Wirkungen vor. Selendioxyd und selenige Säure rufen bei längerer Einwirkung auf der Haut leichte Ekzeme hervor, jedoch scheint die Empfindlichkeit ganz individuell zu sein. Ob die Wirkung der selenigen Säure auf die dabei beobachtete Abscheidung von elementarem Selen zurückzuführen ist, das die Haut dauerhaft rotbraun färbt, ist nicht sichergestellt. Die konzentrierte Selensäure hat neben den stark ätzenden Eigenschaften, die wir auch bei der konzentrierten Schwefelsäure wiederfinden, noch spezifische Wirkungen. Auf der Haut werden öfters leichte Ekzeme beobachtet, wobei infolge der Reduktionen zu Selen Rotbraunfärbung eintritt. Besonders empfindlich sind die Fingernägel, selbst gegen verdünnte Selensäure. Ein kleines Tröpfchen konzentrierte H_2SeO_4 auf dem unbeschädigten Nagel verursacht nach kurzer Zeit eine durchgehende Rotbraunfärbung der Nagelsubstanz, die von tagelangen, heftigen Schmerzen begleitet ist. Verdünnte Selensäure hat unter den Nägeln und im Nagelfalz ebenfalls mehr oder minder schmerzhafte Entzündungen zur Folge, wenngleich nicht so unangenehm wie bei der Flußsäure. Über die physiologischen Wirkungen der organischen Selenverbindungen ist bisher nur wenig in die Öffentlichkeit gedrungen[399]), wie denn eine systematische Untersuchung wie bei den Arsenverbindungen noch aussteht. Die bisherigen Erfolge in der Bekämpfung des Krebses und ähnlicher Gewebeveränderungen ermutigen aber auf jeden Fall zur weiteren Verfolgung dieses Zieles[455, 494]). Organische Selenbromverbindungen rufen ähnlich dem „Senfgase" schwere Veränderungen der Haut hervor.

Untersuchungen von Joachimoglu[414, 427]) über die Pharmakologie des Selens zeigen, daß die Wirkung der selenigen Säure auf Bakterien wie Typhus coli stärker als die der Selensäure ist, während Diphtheriebakterien unempfind-

lich sind. Im allgemeinen sind Selenite 100 mal giftiger als Selenate. Das Wachstum einiger Pilze der Käseindustrie, wie Penicillium Roqueforti, in künstlicher Nährlösung wird durch Zusatz kleinster Mengen Na_2SeO_3 gefördert[428]. Nach Gosio[250]) kann man verschiedene Selenverbindungen als Indikatoren des Bakterienlebens benutzen. In ähnlicher Weise wirken nach Stoklasa[448]) Selen, Selenite und Selenate auf das Pflanzenwachstum ein.

Allgemeiner Charakter des Selens. In allen seinen Eigenschaften steht das Selen zwischen dem Schwefel und dem Tellur, und zwar näher dem Schwefel. Es ist ein ausgesprochenes Nichtmetall, und selbst in dem sogenannten metallischen Selen sind die metallischen Eigenschaften, wie die elektrische Leitfähigkeit, der Metallglanz usw., nur ganz unmerklich ausgeprägt. Die Übereinstimmung im chemischen und physikalischen Verhalten mit dem Schwefel ist sehr weitgehend. Gleich dem Schwefel tritt es im elementaren Zustande in mehreren allotropen Formarten auf, die teilweise einander entsprechen. Auch Gleichgewichtszustände chemisch-isomerer Formen scheinen bestehen zu können. Ebenso wie Schwefel vermag sich auch das Selen mit Metallen zu verbinden, und diese Selenide sind den Sulfiden an die Seite zu stellen. Mit Fluor, Chlor und Brom bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen, mit Phosphor nach gelindem Erwärmen. Mit Kohlenstoff vermag sich das Selen nicht oder nur sehr schwierig zu vereinigen. Im Sauerstoff oder an der Luft verbrennt es mit schöner blauer Flamme zum Dioxyd. Ebenso vereinigt es sich mit Wasserstoff bei genügender Erwärmung unmittelbar zum Selenwasserstoff. In einigen Salzen vermag es den Sauerstoff und den Schwefel unter Bildung von Selenosalzen zu vertreten. Demnach ist das Selen ein sehr reaktionsfähiges Element.

Aus Salzlösungen edler Metalle vermag es unter gewissen Umständen diese Metalle auszuscheiden, wie z. B. das Gold aus Goldchloridlösungen nach der Gleichung[218a]):

$$3\,Se + 4\,AuCl_3 = 3\,SeCl_4 + 4\,Au;$$

oder das Silber aus Silbernitratlösungen nach der Gleichung[453]):

$$3\,Se + 4\,AgNO_3 + 3\,H_2O = 2\,Ag_2Se + H_2SeO_3 + 4\,HNO_3.$$

Seine Stellung im natürlichen System der chemischen Elemente ist bereits bei der Besprechung seines Atomgewichtes (S. 671) erörtert worden und wird weiter unten beim Atomgewicht des Tellurs im Zusammenhange behandelt werden. Die charakteristischen Absorptionsgrenzfrequenzen für Röntgenstrahlen haben Duane und Kang-Fuh-Hu[403]) und Auren[395]) am Selen gemessen. Danach besitzt das Selen die Ordnungszahl 34. Es ist, wie so viele andere Elemente, ein Gemisch mehrerer Isotopen. Das Massenspektrum des in der Entladungsröhre verdampften elementaren Selens ergab nach Aston 5 bis 6 Isotope, deren Atomgewichte — nach der Stärke der entsprechenden Linien, also nach dem Anteil im Gemisch geordnet — zu 80, 78, 76, 82, 77 (74) sich berechnen[444]). Hervorgehoben sei ferner die Übereinstimmung der Beziehungen zwischen S und Se einerseits und Cl und Br andererseits. Während man vom S und vom Cl die Übersäuren $H_2S_2O_8$ und $HClO_4$ kennt, haben sich die entsprechenden Verbindungen des Se und des Br bisher nicht darstellen lassen.

Das Selen tritt zwei-, vier- und sechswertig auf. Die ersten vier Valenzen scheinen in ihrer Vertauschbarkeit und räumlichen Verteilung den vier Kohlen-

stoffvalenzen zu entsprechen; so sind auch optisch aktive Verbindungen des mit vier verschiedenen Radikalen verbundenen vierwertigen Selens dargestellt worden. Das Selen vermag auch komplexe Verbindungen mit der Koordinationszahl 6 vom Typus $Me_2[SeX_6]$ zu bilden, in denen X vor allem Halogene sind. Die Ähnlichkeit dieser Verbindungen mit den entsprechend gebauten des Platins, des Zinns usw. deutet darauf hin, daß die sechs Koordinationsstellen räumlich symmetrisch um das Selenatom gelagert sind und den Ecken eines Oktaeders entsprechen. Von Interesse ist die Existenz des gasförmigen, auffallend indifferenten Selenhexafluorids. Über den Bau des Se-Atoms hat sich Hinsberg geäußert[394]).

Das Selen bildet in wäßriger Lösung für sich allein ein zweiwertiges Anion Se'', das farblos ist und in seinem Verhalten dem Sulfidanion S'' gleicht. Es hat große Neigung, noch mehrere andere Selenatome unter Bildung von Polyselenanionen zu addieren. Die Maximalzahl der in einem Polyanion vereinigten Selenatome scheint 5 zu sein. Die Farbe dieser komplexen Anionen ist gelb bis rot und vertieft sich mit der Größe des Anions. Auch Sauerstoffatome vermag das Se-Ion als Zentralatom anzulagern und bildet dann die farblosen Anionen der selenigen Säure SeO_3'' und der Selensäure SeO_4''.

Die Vermutung, daß das Selen ein Zwitterelement sei und außer den Anionen Se'' auch Kationen $Se^{\cdot\cdot}$ zu bilden vermag, ist bisher nicht bewiesen[251]). Das bei der Elektrolyse von seleniger Säure oder von Selensäure und ihren Salzen an der Kathode auftretende Selen entsteht nicht durch Entladung von Selenkationen, sondern ist das Ergebnis der unmittelbaren Reduktion der Säureanionen durch den kathodisch entwickelten Wasserstoff. E. Müller[229]) betrachtet daher die selenige Säure als einen starken kathodischen Depolarisator. Das kathodisch abgeschiedene Selen selbst vermag die Depolarisation kaum zu verhindern und steht z. B. dem Chromoxydhydrat in dieser Beziehung bei weitem nach.

Mit der Annahme, daß das Selen keine Kationen zu bilden vermag, steht der Befund von Le Blanc[251]) und von E. Müller und Nowakowski[249]) im Einklang, daß das Selen anodisch weder in Kalilauge, noch in Salzsäure, noch in Schwefelsäure in Lösung geht. Kathodisch löst es sich auch nicht in den beiden zuletzt genannten Säuren, wohl aber in reinem Wasser und in Kalilauge. Hierbei geht das Metalloid als Polyanion Se_5'' in Lösung. Das Pentaselenanion hat großes Bestreben zu zerfallen, und so stellt sich ein Gleichgewicht $Se_5'' \rightleftarrows Se'' + 4Se$ ein, das von der Konzentration der anwesenden H-Ionen abhängt; je alkalischer die Lösung ist, desto mehr ist das Gleichgewicht zugunsten des Polyselenanions verschoben. In reinem Wasser ist das Polyselenanion schon fast völlig zerfallen, sodaß sich das Selen kolloidal fein verteilt abscheidet, während ein leichter Geruch nach Selenwasserstoff auftritt. In alkalischen Lösungen wiederum sieht man von der Kathode gelbe bis rotgelbe Schlieren herabsinken, die auf die Bildung von Polyselenanionen hindeuten.

Le Blanc hat die kathodische Zersetzungsspannung des Selens in 1-n Kalilauge zu etwa —0,7 V. gegen die n-Kalomelelektrode, entsprechend $\varepsilon_h = -0{,}4$ V. bestimmt. Ähnlich finden E. Müller und Nowakowski das Potential, bei dem Selen in 0,1-n KOH kathodisch in Lösung geht, zu $\varepsilon_h = -0{,}46$ V. Jedoch waren die auf Platin aufgeschmolzenen Selenkathoden bezüglich der Selenmodifikation nicht genau definiert; Le Blanc selbst gibt an, daß die erhaltenen Werte der Lösungspotentiale von der Art der Herstellung der Elektrode abhängen. Eine genauere Untersuchung wäre nicht ohne Interesse.

Berger[362a]) bestimmte die EMK des metallischen Selens gegen eine 0,3 prozentige Natriumselenidlösung zu $e_h = -0,05$ V.

Das Normalpotential des Selens wurde von Kasarnowski[460]) auf Grund des Nernstschen Wärmesatzes aus der Bildungswärme des Selenwasserstoffes berechnet. Unter Zugrundelegung einer allerdings zu hohen Bildungswärme und ohne Berücksichtigung der Löslichkeit des Selenwasserstoffes in Wasser, sowie der Dissoziation $HSe' \rightleftarrows H^{\cdot} + Se''$ berechnet er für das Normalpotential Se/Se″ den wenig zuverlässigen Wert $e_h = -0,77$ V. Damit steht das Selen in der Spannungsreihe zwischen dem Schwefel mit $e_h = -0,55$ und dem Tellur mit $e_h = -0,91$ V.

Von Salzsäure wird Selen nicht angegriffen, von Salpetersäure wird es zu seleniger Säure oxydiert. Während verdünnte Schwefelsäure ohne Wirkung ist, löst sich das Selen in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv grüner Farbe auf, um beim Verdünnen als rotes, amorphes Selen wieder auszufallen. Luftsauerstoff ist auch auf fein verteiltes Selen bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, während Ozon langsam zu SeO_2 oxydiert.

In Alkalien lößt sich das Selen zu Seleniden, Polyseleniden und Seleniten auf[457]).

Über die katalytische Wirkung des Selens ist wenig bekannt. Es beschleunigt die Zersetzung von Selenwasserstoff[198, 277]) und von schwefliger Säure, Sulfiten und Bisulfiten[62, 301b, 307a, 459]).

Das elementare Selen.

Ähnlich dem Schwefel tritt das Selen in einer größeren Zahl von allotropen Formarten auf, deren gegenseitige Beziehungen trotz ungewöhnlich zahlreicher Untersuchungen auch heute noch viel Ungeklärtes aufweisen. Die Ergebnisse der älteren Arbeiten über die verschiedenen Selenformen hat Saunders[207]) in einer trefflichen, ausgedehnten Untersuchung kritisch gesichtet und durch eigene Beobachtungen ergänzt. Dann hat R. Marc[275]) noch wertvolle Beiträge geliefert und in mehreren Punkten Klarheit schaffen können. Auch Kruyt[295]) hat versucht, die Beziehungen der einzelnen Selenmodifikationen zueinander festzustellen.

Die verschiedenen Formarten des elementaren Selens lassen sich in isotrope und anisotrope einteilen. Zu der isotropen Gruppe zählen wir den Selendampf, das geschmolzene Selen und die verschiedenen Abarten des festen amorphen Selens, indem wir aus Zweckmäßigkeitsgründen den althergebrachten Unterschied zwischen leichtflüssigen amorphen und schwer oder nicht beweglichen (festen) amorphen Zuständen beibehalten. In die anisotrope Gruppe gehören die kristallisierten Selenmodifikationen. Es ergibt sich dann nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse folgende Einteilung:

Isotrope Zustände

1. Selendampf,
2. Geschmolzenes Selen,
3. Festes amorphes Selen,
   a) Glasiges Selen,
   b) Amorphes Selen,
   c) Kolloidales Selen.

Anisotrope Zustände

1. Rotes kristallinisches Selen,
   a) Monokline Modikation α,
   b) Monokline Modikation β,
2. Graues, metallisches, kristallinisches Se,
   a) Modifikation A,
   b) Modifikation B.

Im Folgenden sollen zuerst die einzelnen Formen des Selens für sich beschrieben und sodann ihre gegenseitigen Beziehungen und Umwandlungen betrachtet werden.

Selendampf. Sämtliche Selenmodifikationen gehen bei genügend starkem Erhitzen in gasförmiges Selen über. Die Farbe des Dampfes liegt zwischen der des gasförmigen Schwefels und der des Chlors. Seine Lichtabsorption nimmt von 510° bis über 650° zu, um bis 850° wieder abzunehmen; bis 1350° tritt dann keine Änderung mehr ein. Zwischen diesem Verhalten und der weiter unten zu besprechenden Dampfdichtekurve besteht ein enger Zusammenhang, indem das Maximum der Absorption mit einer Dampfdichte zusammenfällt, die der Molekulargröße Se_3 entspricht. Von 900° an wird der Se-Dampf zweiatomig. Das Absorptionsspektrum besitzt viele schmale und scharfe Banden und entspricht in seinem kannelierten Bandencharakter dem S-Spektrum[415]. Bei genügender Erhitzung strahlt Selendampf ein rötlich gelbes, bei höheren Temperaturen weißlich gelbes Licht aus, dessen Spektrum aus deutlichen, nach dem Rot hin abschattierten Banden besteht. Das Funkenemissionsspektrum des Selens ist wiederholt gemessen worden[321, 389, 422]. Messerschmitt[272]) hat die Ergebnisse seiner Messungen in ausführlichen Tabellen niedergelegt und dabei die Abhängigkeit des Spektrums von der Größe der Funkenstrecke, von der Kapazität, von dem Drucke und anderen Faktoren berücksichtigt. Bei höheren Temperaturen zeigt Selendampf schwache Fluoreszenz[336, 345, 365]). Die Brechungszahl des Selendampfes haben Cuthbertson und Metcalfe[273]) mittels des Jaminschen Refraktometers in Quarzröhren bestimmt. Für die Wellenlänge $\lambda = 546{,}0\ \mu\mu$ ergab sich das Brechungsvermögen $(n-1) \cdot 10^6 = 1570$.

Die Dampfdichte des gasförmigen Selens wurde zuerst von Deville und Troost[52]) nach dem Verfahren von Dumas bestimmt; ihre Ergebnisse sind jedoch, wie H. Biltz[178]) gezeigt hat, infolge ungenauer Temperaturmessung unbrauchbar. Nach V. Meyers Verfahren haben H. Biltz[178]) und Szarvasy[181]) gefunden, daß von 900° ab bei Atmosphärendruck nur Molekeln Se_2 vorhanden sind. Bei tieferen Temperaturen bilden sich ebenso wie beim Schwefeldampf polymere Molekeln, über deren Größe nichts Genaueres bekannt ist. Da sich jedoch die Molekelgröße des in Schwefelkohlenstoff gelösten Selens zu Se_8 ergeben hat, und da auch der Schwefeldampf bei tieferen Temperaturen aus S_8 besteht, so geht man wohl nicht fehl, wenn man annimmt, daß bei tieferen Temperaturen im Selendampfe ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht $4\,Se_2 \rightleftarrows Se_8$ besteht, das aber schon bei 900° fast vollständig nach links verschoben ist. Preuner und Brockmöller[311]) nehmen allerdings als höchste Molekularstufe Se_6 an. Bezogen auf Luft berechnet sich die Dampfdichte des zweiatomigen Selendampfes zu $2 \cdot 79{,}2/28{,}95 = 5{,}47$. Die Ergebnisse waren folgende:

Temperatur	Dampfdichte	Mol.-Gewicht	Beobachter
774°	7,03	225	Szarvasy
815°	6,63	192	"
898°	5,83	169	"
918°	5,60	162	"
956°	5,63	163	"
969°	5,43	157	"
1165°	5,50	159	"
1750° bis 1800°	5,54	160	H. Biltz

Preuner und Brockmöller[311]) haben mit Hilfe eines Quarzglasspiralmanometers den Druck eines abgeschlossenen Volumens Selendampf zwischen 550° und 900° gemessen. Oberhalb 850° ist der Zerfall der polymeren Se-Molekeln in Se_2 vollständig, während eine Dissoziation von Se_2 in Atome erst bei 2000° merklich zu werden beginnt. Tatsächlich entsprechen auch sämtliche von Preuner und Brockmöller bei 900° beobachteten Dampfdichten dem Werte für Se_2. Bei tieferen Temperaturen tritt starke Assoziation ein, und die Form der Temperaturdruckkurve deutet auf eine sehr starke Abhängigkeit der Molekelgröße und des Dissoziationsgrades von der Temperatur hin. Auffallend ist, daß auch bei den niedrigsten Temperaturen die Drucke nicht über Werte hinausgehen, die Se_6 entsprechen. Die Autoren nehmen daher das Gleichgewicht $Se_6 \rightleftarrows 3\,Se_2$ im Dampfe an und berechnen aus ihren Messungen die Konstante K für dieses Gleichgewicht; bezeichnet man den Partialdruck von Se_2 mit p, den von Se_6 mit π, so ist $K = p^3/\pi$. Mit Hilfe der Änderung von K mit der Temperatur berechnen sie dann auch die Wärmetönung Q der Dissoziation:

Temp.	K	Q	Temp.	K	Q
550°	$4{,}00 \cdot 10^2$	56400 cal	700°	$1{,}10 \cdot 10^5$	55800 cal
600°	$3{,}25 \cdot 10^3$	56100 „	750°	$5{,}00 \cdot 10^5$	56000 „
650°	$2{,}10 \cdot 10^4$	55500 „	800°	$2{,}00 \cdot 10^6$	

Preuner und Brockmüller halten jedoch das Vorkommen von Se_8-Molekeln und von andern Stufen trotz ihrer Befunde durchaus nicht für ausgeschlossen zumal gelöstes Selen die Molekulargewichte Se_8 und sogar Se_{10} anzeigt.

Auf noch höhere Temperaturen ist v. Wartenberg[281]) hinaufgegangen, nach V. Meyers Verfahren mit einer elektrisch geheizten Iridiumbirne. Bei 1850° fand er die Molekulargewichte 193, 208 und 192, bei 2070° die Werte 114 und 121, und bei 2100° die Werte 131, 112 und 122. Die Genauigkeit dieser Messungen ist nicht groß, was wohl auf die angewendeten sehr kleinen Substanzmengen (Bruchteile von Milligrammen) zurückzuführen ist; außerdem griff das Selen bei der hohen Temperatur die Eimerchen aus Nernststiftmasse an. Immerhin geht aus v. Wartenbergs Versuchen wohl eindeutig hervor, daß das zweiatomige Selen gegen 2000° weiter dissoziiert und atomaren Selendampf liefert.

Cooke[258]) hat die Dampfdichte des Selens in einer Argon- oder Heliumatmosphäre nach V. Meyers Verfahren zwischen 1200° und 1300° bestimmt und glaubt den Schluß ziehen zu dürfen, daß Se-Dampf Neigung hat, sich mit diesen beiden Gasen in geringem Maße zu verbinden. Indessen ist die Beweiskraft seiner Versuche zu dürftig, um derartig weitgehende Folgerungen begründen zu können.

Geschmolzenes Selen. Oberhalb 220° sind alle festen Modifikationen des Selens geschmolzen. Das flüssige Selen zeigt braunrote Farbe und behält diese im Gegensatz zum geschmolzenen Schwefel gleichmäßig bei allen Temperaturen. Die merkwürdigen Änderungen der inneren Reibung des flüssigen Schwefels mit der Temperatur treten beim Selen nicht auf. Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck liegt nach D. Berthelot[216]) bei 690° ± 2°. Für andere Drucke (P in mm Hg) gibt Le Chatelier[171]) die

empirische Formel $690^0 + (P - 760)|10$. Krafft und Merz[234]) haben den Siedepunkt des Selens im Vakuum des Kathodenlichtes bei 60 mm Steighöhe des Selendampfes zu 310^0 gefunden, aber nicht konstant, sondern allmählich ansteigend; diese Erscheinungen wurden von den Forschern auf eine Umwandlung im siedenden Selen zurückgeführt, sind aber wohl eher den schwer zu kontrollierenden Versuchsbedingungen zuzuschreiben.

Die Molekulargröße des flüssigen Selens ist nicht bekannt. Der Dampfdruck des geschmolzenen Selens wird weiter unten erörtert werden.

van Laar[388]) berechnet die kritische Temperatur des Selens zu 1310^0 absol. und die Konstanten der van der Waalsschen Zustandsgleichung für den kritischen Zustand zu $b_k = 155 \cdot 10^{-5}$ und $\sqrt{a_k} = 14{,}3 \cdot 10^{-2}$.

Geschmolzenes Selen leitet nach Pélabon[428a]) den elektrischen Strom, und zwar nimmt (zwischen den darin unangreifbaren Goldelektroden gemessen), der Widerstand mit steigender Temperatur bis zum Siedepunkte rasch ab; bei der Abkühlung treten gegen 300^0 Unregelmäßigkeiten auf, die mit der Umwandlung in graues Selen zusammenhängen.

Geschmolzenes Selen besitzt in hervorragendem Maße die Eigenschaft, sich unterkühlen zu lassen. Hierbei spielt nach Marc[275]) die Reinheit der verwendeten Probe eine wesentliche Rolle, indem durch die Anwesenheit kleiner Mengen fremder Stoffe die Umwandlung des unterkühlten Selens in eine beständigere kristallinische Form stark beschleunigt wird. Mit dem Grade der Unterkühlung und mit der Entfernung vom Schmelzpunkte der kristallisierten Modifikationen wächst auch die innere Reibung des geschmolzenen Selens, bis bei etwa 50^0 eine vollkommen feste, harte, glasige Masse vorliegt. Diese isotrop erstarrte Selenflüssigkeit, die also einen festen, unterkühlten Zustand darstellt, tritt in verschiedenen Abarten auf, die aber sämtlich in Schwefelkohlenstoff löslich sind und dabei zu identischen Lösungen führen. Man kann diese Abarten als glasiges, als amorphes und als kolloidales Selen unterscheiden, deren geringe Verschiedenheiten in den physikalischen Eigenschaften wohl nur auf einer verschieden starken Zerteilung beruhen.

Glasiges Selen. Das glasige Selen stellt das bis zum Hartwerden unterkühlte geschmolzene Selen dar und wird am besten erhalten, wenn man geschmolzenes Selen in kaltes Wasser eingießt. Durch dieses plötzliche Abschrecken gelingt es, das Temperaturgebiet der Kristallkeimbildung zu überspringen. Nach Marc kann man die Bildung von Kristallisationskernen auch durch Anwendung sehr reinen Selens erschweren, sodaß man in diesem Falle auch durch langsames Abkühlen die glasige Modifikation erhalten kann.

Das glasige Selen ist außerordentlich spröde, doch nicht besonders hart. Es läßt sich leicht ritzen und stäubt beim Pulverisieren stark. In größeren Stücken zeigt es eine rotbraune bis bleigraue, glänzende Oberfläche und muscheligen, glänzenden Bruch von grauer Farbe. In dünnen Splittern ist es rubinrot. Fein zerrieben bildet es ein rotbraunes Pulver, das sich durch genügend hohen Druck zusammenpressen läßt und dann wieder dem ursprünglichen, kompakten Stücke an Aussehen gleicht.

Da das glasige Selen einen unterkühlten, amorphen Zustand darstellt, so sind seine physikalischen Eigenschaften nicht genau und eindeutig festgelegt und hängen häufig von der Vorgeschichte der Probe ab. So können innere Spannungen die Eigenschaften des glasigen Selens stark beeinflussen, und schnell abgekühlte Selentropfen erinnern sehr an die bekannten Bologneser

Tränen. Daher besitzt das glasige Selen z. B. keinen bestimmten Schmelzpunkt; bei ungefähr 50° beginnt es weich zu werden. Als unterkühlte Flüssigkeit ist es ein metastabiles Gebilde und hat das Bestreben, sich unter Wärmeentwicklung in eine beständigere Modifikation umzuwandeln. Je nach der Schnelligkeit dieser Umwandlung, die mit steigender Temperatur nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen muß, kann nun die hierbei entwickelte Wärmemenge die Temperatur des Systems so hoch treiben, daß die ganze Masse leichtflüssig erscheint. So erwärmte sich glasiges, auf 170° erhitztes Selen spontan unter Umwandlung in kristallinisches Selen auf 250°. Andererseits aber kann die Menge der entstandenen beständigeren Modifikation, die kristallinischen Charakter trägt, das erwärmte glasige Selen auch fester erscheinen lassen. Dadurch erklären sich die verschiedenen entgegenstehenden Beobachtungen über das Erweichen und über die Schmelzpunkte des glasigen Selens. So wird angegeben[401]), daß es pechartige Viskosität besitzt und durch deformierende Kräfte auch nach deren Aufhören noch zum Fließen gebracht wird; diese Eigenschaft wird durch Belichtung verstärkt.

Auch für die Dichte des glasigen Selens wurden von verschiedenen Forschern abweichende Werte gefunden, die zwischen 4,28 und 4,36 schwanken. Der mittlere lineare Ausdehnungskoeffizient ist nach Fizeau[72]) bei 40° 0,00003680 mit dem Temperaturkoeffizienten $11{,}15 \cdot 10^{-7}$.

Die spezifische Wärme ist bisher nicht mit genügender Genauigkeit festgelegt worden. Die voneinander stark abweichenden Ergebnisse der verschiedenen Forscher lassen sich wohl dadurch erklären, daß nicht immer reines glasiges, sondern durch andere Modifikationen verunreinigtes Selen verwendet wurde. Am zuverlässigsten scheinen die Ergebnisse von Bettendorf und Wüllner[68]) zu sein, die ihre Proben durch Eintropfen geschmolzenen Selens in kaltes Wasser darstellten.

Temperaturintervall	Mittlere spezifische Wärme
20—38°	0,0952 0,0958 0,0950
22—53°	0,1104
20—64°	0,1147

Die erste Zahl entspricht einer Atomwärme von 7,6. Bei tiefsten Temperaturen, 50° absolut, hat Dewar[335]) die spezifische Wärme einer nicht näher angegebenen Selenmodifikation zu 0,0361, entsprechend einer Atomwärme von 2,86, bestimmt.

Über die Durchlässigkeit des glasigen Selens für Wärmestrahlen hat Schultz-Sellack[77]) Versuche angestellt.

Glasiges Selen besitzt eine hohe Brechungszahl, sodaß es in homogenen Mischungen mit amorphem Schwefel (n_D bis 2,92) als Einbettungsmittel für die Messung der Brechung von Mineralien vorgeschlagen worden ist[312]). Sein Absorptions- und Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Wellenlänge haben Foersterling und Fréedericksz[340]) gemessen.

Ebenso wie Schwefel wird auch das glasige Selen beim Reiben negativ elektrisch[12, 45]), wenn auch weniger stark als Schwefel. Indessen fehlen die Angaben, mit welchem Material gerieben wurde; denn das Vorzeichen der Aufladung hängt von der Größe der Dielektrizitätskonstanten der Stoffe ab. Nach Bestrahlung mit Radium wird glasiges Selen positiv elektrisch.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist glasiges Selen ein Isolator, da ein kleines Stückchen einen Widerstand von mehreren tausend Millionen Ohm

besitzt. Der Widerstand nimmt mit steigender Temperatur ab, zwischen 165° und 175° beginnt es den elektrischen Strom merklich zu leiten[99]); indessen kann diese Beobachtung auch durch das Auftreten einer besser leitenden Modifikation bewirkt sein (Beckmann[330])).

Die DE des glasig erstarrten Selens bestimmten Vonwiller und Mason[268a]) zu 6,13 und 6,14, während Pirani[230a]) für käufliches Selen den Wert 7,40 bis 7,58, W. Schmidt[234b]) 6,60 gefunden hatten.

Die Löslichkeit des glasigen Selens ist wegen seines amorphen Zustandes ebensowenig wie sein Schmelzpunkt genau bestimmt. In Wasser ist es vollständig unlöslich. In Schwefelkohlenstoff scheint es etwas löslich zu sein, da es sich nach Mitscherlich darin mit roten Kristallen überzieht. Nach Saunders wird seine Löslichkeit durch Belichtung etwas vergrößert, was allerdings auf eine Umwandlung in eine noch unbeständigere Modifikation hindeuten würde. In Selenmonochlorid, Schwefelkohlenstoff, Äthylselenid, Äthylsulfid, Methylenjodid, in flüssigem Ammoniak, Hydrazin, Hydrazinhydrat[325]), in konzentrierter Schwefelsäure und Selensäure löst es sich ebenfalls in geringer Menge auf.

Amorphes Selen. Das sogenannte amorphe Selen unterscheidet sich von dem glasigen Selen nur durch seine außerordentlich feine Zerteilung, die durch die Art und Weise der Herstellung bedingt ist; es bildet ein loses Pulver von schöner roter Farbe, das sich bei gelindem Erwärmen zusammenballt und etwas dunkler wird. Getrocknet ist es äußerst fein, haftet überall leicht an und kann von dem fein pulverisierten, glasigen Selen kaum unterschieden werden. Auch in stark komprimiertem Zustande nähert es sich in seinem Aussehen sehr dem glasigen und Schrott[267]) hat das rote gefällte Selen durch Anwendung von 10000 kg/cm² Druck in die glasige Form überführen können.

Amorphes Selen bildet sich, wenn in der Kälte aus gelösten Selenverbindungen Selen langsam in Freiheit gesetzt wird; so wenn Selenocyankalium angesäuert wird, ferner bei der Reduktion von wässerigen Lösungen der selenigen Säure durch schweflige Säure, Hydrazinsalze, Hydroxylaminsalze, hydroschwefligsaure Salze, Aldehyde usw., beim Verdünnen einer Lösung von Selen in konzentrierter Schwefelsäure oder Selensäure, indem die Verbindungen $SeSO_3$ und Se_2O_3 zerfallen. Man kann es auch durch rasche Abkühlung von Selendampf gewinnen. Daher wird amorphes Selen auch häufig bei der Sublimation dieses Elementes an den kälteren Stellen der Vorlage beobachtet.

Die Dichte des amorphen Selens bewegt sich zwischen den für das glasige Selen gefundenen Werten. Ebenso unbestimmt ist die Löslichkeit, die etwas größer als bei der glasigen Form zu sein scheint, was auf die geringere Korngröße der amorphen Abart zurückgeführt werden kann. Hierfür spricht auch, daß nach Petersen[161]) amorphes Selen sich völlig in Schwefelkohlenstoff zu lösen vermag, wenn es vorher nicht erwärmt war. Hat aber schwache Erwärmung stattgefunden oder ist der Lösungsversuch mit warmem Schwefelkohlenstoff unternommen, so ballt sich das amorphe Selen zusammen, wird dunkler und weniger löslich, weil eben die Löslichkeit von dem Einheitsgrade des Bodenkörpers abhängt.

Kolloidales Selen s. S. 780.

Rotes monoklines Selen α. Kristallisiert man die amorphe oder die glasige Selenmodifikation aus heißem Schwefelkohlenstoff um, so erhält man nach Muthmann[156]) das Selen in zwei verschiedenen Kristallformen, indem neben großen, schönen, roten Kristallen auch noch kurze, dicke Prismen auftreten. Beide Formen sind monoklin. Auffallend ist es, daß sie nebeneinander auftreten; nach der Phasenregel entspricht dies keinem Gleichgewichtszustand; es wird also bei längerem Abwarten die eine Form auf Kosten der anderen wachsen müssen. Die eine, die monokline α-Form, ist von Mitscherlich[39]) entdeckt und gemessen worden. Sie besitzt die Achsenverhältnisse $a:b:c = 1{,}63945:1:1{,}6095$ und den Neigungswinkel $\beta = 104^0\,2'$. Man erhält sie am besten aus heiß gesättigter Schwefelkohlenstofflösung, und zwar meistens in Form von dünnen, durchsichtigen, roten Blättchen mit halbmetallischem Glanz. In größeren Mengen bilden sie eine dunkelbraune, kristallinische Masse, die sich leicht zu einem roten, dem amorphen Selen sehr ähnlichen Pulver zerdrücken läßt.

Die Dichte dieses kristallisierten Selens ist höher als die der amorphen Formart, nach den Bestimmungen von Cholodny[212]) $d_4^0 = 4{,}44$, nach Coste[300b]) 4,455. Die von älteren Forschern gefundenen Werte weichen von dieser Zahl nur wenig ab. Das monokline α-Selen ist in bezug auf das graue, metallische Selen unbeständig und wandelt sich leicht in dieses um. Das Eintreten dieser Umwandlung und ihre Geschwindigkeit hängen von äußeren Umständen, in erster Linie von der Temperatur ab. Muthmann hatte angenommen, daß die Umwandlung bei einer bestimmten Temperatur zwischen 110^0 und 120^0 erfolgt (entsprechend der Umwandlungstemperatur des monoklinen in den rhombischen Schwefel). Es zeigt sich indessen, daß die Umwandlung des roten monoklinen Selens in die graue, metallische Form nicht umkehrbar ist. Wahrscheinlich liegt hier ein Fall von Monotropie vor. Durch Temperaturerhöhung wird die Geschwindigkeit der Umwandlung beschleunigt und bei 110^0 bis 120^0 so stark erhöht, daß ein Umwandlungspunkt vorgetäuscht wird. Für diese Auffassung spricht noch die Beobachtung, daß bei sehr raschem Erhitzen eine Umwandlung vermieden werden kann und der Schmelzpunkt der monoklinen α-Modifikation erreicht wird, der von Saunders zu 170^0 bis 180^0 angegeben wird. Hiermit stimmt auch, wie weiter unten gezeigt wird, der Schmelzpunkt überein, der sich für diese Modifikation aus dem Schmelzdiagramm des Systems Schwefel—Selen extrapolieren läßt.

Die Löslichkeit des monoklinen α-Selens in Schwefelkohlenstoff ist nicht genauer bestimmt worden; die Lösungen besitzen rubinrote Farbe. Auch Methylenjodid scheint ein gutes Lösungsmittel für diese Selenform zu sein. Beachtenswert ist, daß α-Selen mit Schwefel Mischkristalle zu bilden vermag (vgl. S. 757).

Rotes monoklines Selen β besitzt nach Muthmann[156]) das Achsenverhältnis $a:b:c = 1{,}5916:1:1{,}1352$, und den Neigungswinkel $\beta = 93^0\,4'$. Man erhält es aus kaltgesättigter Schwefelkohlenstofflösung in kurzen, dicken Prismen von etwas dunklerer Farbe als die α-Form. Es steht in bezug auf Beständigkeit zwischen dem α-Selen und dem stabilen metallischen Selen. Auch hier wird eine Umwandlungstemperatur in die metallische Form angegeben, und zwar bei 125^0 bis 130^0; jedoch ist die Umkehrbarkeit dieser Umwandlung sehr zweifelhaft, und es liegt wohl auch hier Monotropie vor. Bei sehr

schnellem Erhitzen soll der wahre Schmelzpunkt des β-Selens bei ungefähr 180° zu erreichen sein. Die Dichte scheint denselben Wert wie die der α-Form zu besitzen. Nach Töpler[159]) dehnt sich 1 g β-Selen beim Schmelzen um 0,018 ccm aus, α-Selen noch mehr.

Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die des α-Selens. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff und in einer Anzahl von organischen Lösungsmitteln und kann aus ihnen umkristallisiert werden. Im Gegensatz zur monoklinen α-Modifikation vermag das β-Selen mit Schwefel keine Mischkristalle zu bilden.

Graues, kristallinisches Selen A. Die Vermutung von Siemens, Ruhmer und anderen, daß unter dem sogenannten grauen, kristallinischen Selen mehrere Modifikationen zusammengefaßt werden müssen, konnte von Marc[275]) sehr wahrscheinlich gemacht werden, wenn auch verschiedene Punkte noch zu klären sind. Nach Marc entsteht aus dem amorphen, glasigen Selen bei genügend langem Erwärmen auf ungefähr 170° eine kristallinische Selenmodifikation von grauer Farbe, die er als Selen A bezeichnet. Diese Entglasung erfolgt rascher, wenn man glasiges Selen erwärmt, als wenn man geschmolzenes Selen langsam abkühlt. Durch seine graue Farbe und seine deutliche kristallinische Struktur, die schon etwas metallischen Charakter trägt, unterscheidet es sich auffallend von den roten kristallisierten Selenmodifikationen, ebenso durch seine Schwerlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff. 100 ccm siedenden Schwefelkohlenstoffs lösen nur 3 bis 3,4 mg Se auf. Bei Zimmertemperatur leitet Selen A den elektrischen Strom sehr schlecht und kann praktisch als ein Nichtleiter betrachtet werden. In Form gepreßten Pulvers ist der Widerstand gleich $5 \cdot 10^5$ Ohm/cm³. Die häufig beobachtete, scheinbare Leitfähigkeit dieser Selenform ist nach Marc durch geringe Beimengungen von Selendioxyd verursacht, die sich durch Destillation im N_2- oder CO_2-Strom entfernen lassen. Bemerkenswert ist, daß das SeO_2 dem amorphen und dem geschmolzenen Selen keine Leitfähigkeit verleiht; demnach scheint das Selendioxyd nur im grauen kristallinischen Selen in ionisierter Form vorzuliegen. Selen A ist metastabil und wandelt sich leicht in eine andere graue, kristallinische Form, in das Selen B um.

Graues, kristallinisches Selen B. Erwärmt man eine beliebige Selenmodifikation längere Zeit auf 200°, so bildet sich eine neue Form von blaugrauer Farbe, die sich vom Selen A unter dem Mikroskop durch ihre Struktur deutlich unterscheidet. Sie ist etwas heller und mehr metallisch glänzend als Selen A, ist dehnbar und läßt sich auf der Drehbank wie ein Stück Metall bearbeiten. Die Löslichkeit in CS_2 ist geringer geworden, da 100 ccm siedenden Schwefelkohlenstoffs nur noch 2 mg aufnehmen.

Ungeklärt sind noch die Löslichkeitsverhältnisse in anderen organischen Lösungsmitteln; Naphthalin, Anilin, Äthylbenzoat, Chinolin scheinen auch das graue Selen etwas zu lösen, wenn nicht etwa chemische Umsetzungen dabei eine Rolle spielen.

Selen B ist im Gegensatz zu Selen A ein Leiter der Elektrizität, und zwar nimmt die Leitfähigkeit wie bei den Metallen mit steigender Temperatur ab (allerdings nur unter besonderen Bedingungen! s. w. u.).

Marc hat es wahrscheinlich gemacht, daß das Selen B, wie es bei 200° erhalten wird, nicht einheitlich, sondern selbst wieder ein System von zwei

Selenmodifikationen ist, die in einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewichte miteinander stehen. Es soll hier ein analoger Fall zu der von Smith und Holmes[228, 241, 264]) beim Schwefel beobachteten Erscheinung vorliegen, wo im Temperaturgebiet 120° bis 448° ein Gleichgewicht zwischen den beiden Modifikationen $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ besteht. Während sich aber dieses Gleichgewicht in der flüssigen Phase einstellt, treten beim Selen B die beiden Modifikationen in festem Zustande auf. Nach der Phasenregel können zwei polymorphe Formarten innerhalb eines Temperaturintervalles nicht nebeneinander bestehen. Es muß sich also um ein Gleichgewicht in homogener fester Lösung zwischen zwei chemisch isomeren Allotropen handeln, das dem Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftarrows S_\mu$ und $O_2 \rightleftarrows O_3$ an die Seite zu stellen wäre, merkwürdigerweise aber beim Selen nur im festen Zustande sich einstellte. Daß ein Gleichgewicht vorliegt, welches sich mit der Temperatur verschiebt, hat Marc durch Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen. Kühlt man nämlich reines, auf 200° erhitztes Selen B rasch ab, so wächst die Leitfähigkeit linear mit abnehmender Temperatur, weil bei der schnellen Abkühlung das für die hohe Temperatur geltende Gleichgewicht keine Zeit zur Verschiebung findet (vgl. auch Datta[409])), und zwar bei Zimmertemperatur auf das 3- bis 5 fache des Wertes bei 200° und ist dann ungefähr 1000- bis 2000mal größer als die des Selens A; sie bleibt aber nicht konstant, sondern nimmt mit der Zeit ab, indem das abgeschreckte System einem neuen Gleichgewichte zustrebt, das der Zimmertemperatur entspricht. Die hierbei beobachtete Einstellungsgeschwindigkeit ist in festem reinen Selen B sehr gering, kann aber durch Beimengungen katalytisch beschleunigt werden; vorteilhaft haben sich geringe Zusätze von Silber bis zu 0,01 Proz. erwiesen[362a]). Auch Zerreiben und darauffolgendes Zusammenpressen ließen den neuen Gleichgewichtszustand schneller eintreten, und zwar wurde dieselbe Leitfähigkeit erreicht, einerlei ob man sich der neuen Temperatur von unten oder von oben her näherte.

Von großer Bedeutung ist nun der Einfluß des Lichtes. Das Licht verschiebt nach Marc das Gleichgewicht zugunsten der allotropen Selenform mit dem größeren elektrischen Leitvermögen, wirkt also ebenso wie eine kräftige Temperatursteigerung. Marc konnte zeigen, daß die Wirkung des Lichtes sich nicht nur auf die Oberfläche des Selens erstreckt, sondern durch Diffusion bis zu einer Tiefe, die er zu $5 \cdot 10^{-5}$ mm berechnet, eindringt. (Vgl. aber Gripenberg[359, 362]).)

Über die Eigenschaften der beiden, im Selen B im Gleichgewichte befindlichen Selenallotropen läßt sich bisher nur aussagen, daß die eine ein viel größeres elektrisches Leitvermögen als die andere besitzt. Kruyt[295]) benutzt statt des Leitvermögens, um einen Einblick in diese inneren Verhältnisse zu gewinnen, das spezifische Gewicht und findet, daß Temperaturerhöhung das Gleichgewicht nach Seiten der Allotropen mit dem geringeren spezifischen Volumen verschiebt; unter dem Einfluß des Lichtes geht diese Umwandlung zurück. Aus den Veränderungen der elektrischen Leitfähigkeit des Selens zieht er den Schluß, daß die beiden Selenallotropen eine Verbindung bilden, die im festen Zustande mit ihren Dissoziationsprodukten mischbar ist. Hier muß wohl noch Aufklärung geschaffen werden, zumal Ries, entgegen Kruyt, nachwies, daß Leitfähigkeits- und Volumenänderungen nichts miteinander zu tun haben[302]).

Das Selen B ist also diejenige Modifikation, welche man bisher einfach als **graues, kristallinisches** oder **metallisches Selen** bezeichnet hat.

Auf diese, danach nicht genau definierte Form beziehen sich die meisten physikalischen Messungen, wobei nicht immer vorausgesetzt werden kann, daß in den verwendeten Präparaten bereits Gleichgewicht eingetreten war.

Nach Muthmann[156]) kristallisiert das graue Selen hexagonal-rhomboëdrisch und ist mit dem Tellur isomorph. Eine röntgenographische Aufnahme eines Lauediagrammes des kristallinischen Selens nach dem Pulververfahren ergab, daß Elementarrhomboëder vorliegen, deren eine Kante a = 4,34 — 4,35 Å groß ist, deren Kantenverhältnis c/a = 1,33, deren Winkel $\alpha = 87^0\,36'$, deren Dichte 4,82 — 4,84 ist und deren Inhalt aus 3 Selenatomen besteht[479, 495]). Das spezifische Gewicht des auf die verschiedensten Weisen dargestellten grauen Selens liegt bei 4,8; Cholodny[242]) hat d = 4,78, Coste für Pulver $d^{17^0} = 4{,}80$ (unter Toluol gemessen) und für nadelförmige Kristalle 4,82 gefunden. Spring[109a]) hat die Dichte und den kubischen Ausdehnungskoeffizient β des gepulverten grauen Selens zwischen den Temperaturen 0^0 und t^0 gemessen:

Temperatur	Volumen	Dichte	$\beta \cdot 10^{-7}$
0^0	1,000000	4,7312	—
20^0	1,002957	4,7176	1478
40^0	1,006542	4,7010	1635
60^0	1,010461	4,6826	1743
80^0	1,014860	4,6623	1857
100^0	1,019813	4,6396	1981

Für gepulvertes graues Selen, das dann unter einem Drucke von 600 Atm. wieder zusammengepreßt worden war, erhielt Spring die Zahlen:

Temperatur	Volumen	Dichte	$\beta \cdot 10^{-7}$
0^0	1,000000	4,7994	—
20^0	1,002614	4,7869	1307
40^0	1,006156	4,7699	1539
60^0	1,009867	4,7526	1644
80^0	1,014422	4,7351	1803
100^0	1,017510	4,7167	1751

Die Zusammendrückbarkeit von Selen, dessen Zustand allerdings nicht näher angegeben wird, hat Richards[278]) zwischen 100 und 200 Megabar zu $11{,}8 \cdot 10^{-6}$ für 1 Megabar (= 0,987 Atm.) bestimmt.

Die spezifische Wärme ist von Regnault[40]) und von Neumann[63]) bestimmt worden. Die zuverlässigsten Messungen rühren von Bettendorf und Wüllner[68]) her, die das graue Selen sowohl aus geschmolzenem durch sehr langsames Abkühlen, als auch durch Zersetzung von Alkaliseleniden mittels Luftsauerstoffs darstellten. Es ergab sich bei Temperaturen zwischen 25^0 und 60^0 in guter Übereinstimmung aus mehreren Versuchen der Wert 0,0840, woraus sich die Atomwärme 6,65 berechnet. (Vgl. Dewar[335]), dieser Bd., S. 697).

Der Schmelzpunkt des grauen, kristallinischen Selens B ist nach Berger[362a]) $220{,}2 + 0{,}5^0$.

Nach Regnault leitet das graue Selen die Wärme besser als die glasige Modifikation, was nach dem Gesetz von Wiedemann und Franz auch zu erwarten ist. Bemerkenswert ist, daß das Wärmeleitungsvermögen des metallischen Selens durch Belichtung erhöht wird, ebenfalls im Einklang mit

dem genannten Gesetz. Bei 12° findet Nannei[406, 421]) durch Belichtung eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit von etwa 24 Proz. Bei Temperaturerhöhung sinkt der Einfluß der Belichtung auf das Wärmeleitvermögen; Bellatti und Lussana[148]) hatten eine Zunahme von 8 bis 15 Proz. beobachtet (vgl. auch Pocchettino-Trabacchi[279a])).

Die Brechungszahl n des Selens beträgt nach Sirks[79]) für die Spektrallinien:

	A	a	B	C	c	D
n =	2,654	2,692	2,730	2,787	2,857	2,98

Becquerel[106]) hat für die B-Linie den Wert n = 2,6550 gefunden. Wood und Pfund[223]) geben an für die Wellenlänge:

λ =	0,00075	0,00050	0,00040
n =	2,6	3,13	2,9

Das Selen gehört danach zu den am stärksten lichtbrechenden Stoffen[332]).

Das Dispersionsvermögen für die Strahlen A bis C ist $(n_C - n_A)/(n_A - 1) = 6{,}5$ mal, $n_C - n_A = 14$ mal größer als beim Schwefelkohlenstoff[79]).

Die Atomrefraktion des Selens in Selenverbindungen hat Zoppellari[168]) bestimmt und für die H- und D-Linie nach den Formeln von Landolt-Gladstone und Lorenz-Lorentz berechnet:

Verbindung	Linie Hα		Linie D	
	n-Formel	n²-Formel	n-Formel	n²-Formel
Selen fest	30,36	11,77	—	—
$Se(C_2H_5)_2$	19,70	10,93	19,56	10,94
$Se_2(C_2H_5)_2$	21,45	11,73	21,57	11,82
SeC_6H_8	18,81	10,94	19,33	11,18
H_2SeO_4 41,81 Proz.	15,85	8,87	16,25	9,22
„ 27,33 „	15,64	8,74	15,85	9,00
H_2SeO_3 22,97 „	15,67	8,92	15,95	9,12
„ 30,59 „	15,90	9,91	16,09	9,19
KSeCN 32,77 „	25,49	15,34	25,79	15,30
„ 43,55 „	25,00	14,84	25,30	15,04

Das Lichtabsorptionsvermögen des Selens ist sehr stark. Eine sehr dünne Schicht läßt nur die roten und ultraroten Strahlen von geringer Brechbarkeit durch[128]). Es werden daher auf diese Weise die Wärmestrahlen von den leuchtenden und chemischen isoliert. Die Oberflächenfarbe wechselt bei Vergrößerung des Einfallswinkels von Grünlichweiß durch Blau bis zu Tiefviolett[223]). Die Abhängigkeit des Absorptions- und Reflexionsvermögens von der Wellenlänge (zwischen 300 und 720 $\mu\mu$) haben Foersterling und Fréedericksz[340]) an Selenspiegeln gemessen, die durch Ausbreiten geschmolzenen Selens auf gut gereinigten Glasplatten, Erhitzen auf 180° (zur Umwandlung in metallisches Selen) und Ablösen von der Glasplatte hergestellt waren.

Von großer wissenschaftlicher und technischer Bedeutung ist das Verhalten des grauen Selens gegen Elektrizität im Dunkeln und im Licht, das zur Konstruktion der „Selenzellen"[96, 100, 496]) („Elektrischen Augen"[379]) geführt hat. Richtiger sollte der Name „Selenzellen" auf solche Systeme beschränkt werden, bei denen durch Belichtung eine elektromotorische Kraft hervorgerufen wird, dagegen von „Selenbrücken" gesprochen werden, wenn es sich um eine Änderung des Widerstandes im Lichte handelt[323b]). Diese Selenbrücken sind in mannigfacher Weise zusammengestellt worden. Nach

Ruhmer[215]) werden zwei parallele Leitungsdrähte auf einen unglasierten Porzellanzylinder gewickelt, und dazwischen wird das Selen in geschmolzenem Zustande als dünne Schicht aufgetragen; nachdem das erstarrte glasige Selen durch längeres Erhitzen unter gewissen Bedingungen in graues kristallinisches Selen verwandelt und damit „sensibilisiert" oder „formiert" worden ist, wird die Brücke in eine luftleere Glasbirne mit Gewindefassung und Kontakt eingeschmolzen. Bei einer anderen, viel gebrauchten Form (Shelford-Bidwell[140]) werden die beiden parallelen Leitungsdrähte auf ein Schiefertäfelchen gewickelt, das auf der einen Seite mit einer sehr dünnen Schicht von Selen überzogen wird. Nach Fournier d'Albe[323b]) wird auf eine unglasierte Porzellanscheibe Graphit aufgetragen, unter Freilassung einer hin- und hergehenden Linie, die mit Selen ausgefüllt wird. Für die Herstellung der Selenbrücken im einzelnen, sei es für wissenschaftliche Versuche, sei es für technische Anwendungen sind von den einzelnen Forschern eingehende Vorschriften gegeben worden[275, 408, 481]), wobei auch verschiedene Zusätze zum Selen (nach Marc 0,1—0,5 Proz. Silber) empfohlen wurden.

An derartigen Selenwiderständen und ähnlichen Vorrichtungen sind nun im Laufe der letzten Jahrzehnte die elektrischen Eigenschaften des grauen Selens von zahlreichen Forschern untersucht und die Ergebnisse sowie deren Deutungen in einer ungewöhnlich umfangreichen, mehrere Hunderte von Abhandlungen und einige Bücher umfassenden Literatur niedergelegt worden. Aber die Erscheinungen sind so verwickelt, daß eine einheitliche, alle Beobachtungen befriedigend erklärende Theorie noch nicht gefunden ist.

Die erste Besonderheit des Selens liegt darin, daß sein spezifischer elektrischer Widerstand im Dunkeln auch bei ein und derselben Selenprobe und bestimmter Temperatur nicht durch eine konstante Zahl ausgedrückt werden kann, daß vielmehr die Leitfähigkeit mit der Höhe der angelegten Spannung wächst (Adams[97, 104]), Luterbach[300c]), Ries[302])), erst rasch, dann allmählich weniger stark. Bei Gleichstrom ist dieser Effekt stärker als bei Wechselstrom. Bei konstanter Spannung nimmt die Leitfähigkeit auch mit der Zeit zu; nach der Messung mit hoher Spannung geht der Widerstand von selbst wieder in die Höhe. Die Joulesche Wärme kann nicht die Ursache dieser Veränderung sein, ebensowenig Veränderungen der Elektroden. Anomales Verhalten einzelner Brücken ist auf Feuchtigkeit zurückzuführen. Bei sehr hohen Spannungen gelang es Kaempf[315]), einen „Sättigungsstrom" wie bei ionisierten Gasen zu erreichen; jedoch erklären Gudden und Pohl[422b]) diese Beobachtung durch einen Fehler in der Schaltung. Den Einfluß der Temperatur auf den Dunkelwiderstand haben besonders Pélabon[428a]) und Datta[409]) untersucht: mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit erst schnell, dann immer langsamer zu, aber die Zahlenwerte hängen von der Vorgeschichte der Selenprobe und von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung ab (vgl. S. 701); dabei scheinen Umwandlungen der einzelnen Modifikationen eine Rolle zu spielen. Somit sind schon im Dunkeln die Verhältnisse recht verwickelt, indem der elektrische Widerstand von der Art der Selenprobe, ihrer Vorbehandlung, von der angelegten Spannung und der Temperatur und von der zeitlichen Veränderung dieser beiden Faktoren abhängt.

Bei Belichtung des Selens ist nun die allgemeine Erscheinung, die zuerst von May und Smith[86]) beobachtet wurde, eine bedeutende Verringerung des Widerstandes, der bis auf einige Tausendstel seines Dunkelwertes

sinken kann. Dabei verhalten sich aber die einzelnen Präparate wieder sehr verschieden. Man unterscheidet hauptsächlich „weiche“ und „harte“ Selenbrücken (vgl. Fig. 55). Bei jenen (b in der Fig.) erreicht die Leitfähigkeit schon in den ersten Sekunden der Belichtung ihren höchsten Wert, um langsam absinkend einem Grenzwert zuzustreben („Ermüdung“); bei den harten (a) steigt die Leitfähigkeit bei Belichtung allmählich bis zu einem Grenzwert an. Nach Verdunkelung erreichen die weichen Brücken den Anfangszustand bedeutend rascher als die harten. Auch hier wurden einzelne anomale Proben beobachtet, mit scheinbarer negativer Lichtempfindlichkeit; diese ist aber nach Ries[392]) lediglich durch die Luftfeuchtigkeit hervorgerufen, welche die Ursache von allerhand Unregelmäßigkeiten, auch Polarisationsströmen und unipolarer Leitung sein kann.

Die Abhängigkeit der Lichtwirkung von der Belichtungsstärke ist häufig untersucht worden. Namentlich Fournier d'Albe[337b]) hat nach Ein-

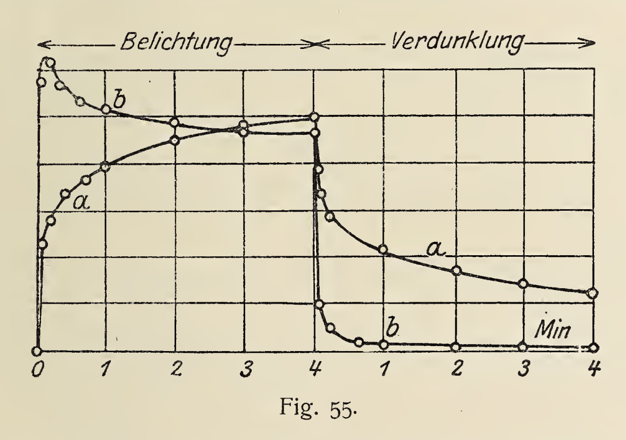


Fig. 55.

führung scharfer Begriffsbestimmungen der einzelnen in Betracht kommenden Größen die quantitative Behandlung der Erscheinung gefördert. Im allgemeinen wurde die schon von Adams[97, 104]) gefundene Beziehung bestätigt, daß die Erhöhung der Leitfähigkeit der Quadratwurzel aus der Lichtstärke proportional ist[483]). Rankine[402]) findet jedoch Proportionalität mit der vierten Wurzel aus der Lichtstärke.

Den Einfluß der Wellenlänge hat wohl zuerst Pfund[239b]) genauer bestimmt, der die stärkste Wirkung bei etwa 700 $\mu\mu$ fand. Seine quantitativen Messungen[318a]) wurden von Nicholson[349b]) bestätigt. Metallische Beimengungen scheinen dieses Maximum nicht zu verschieben, während ein Gehalt an Tellur das Selen für längerwellige Strahlen empfindlicher machen soll[360]).

Präparate, die von vornherein geringen Widerstand haben, zeigen kaum noch Lichtempfindlichkeit.

Auch die Abhängigkeit der Lichtwirkung auf den Widerstand von der angelegten Spannung hat Fournier d'Albe[323b]) quantitativ behandelt. Bei allen Selenbrücken mit Graphitelektroden und für Spannungen von 1 Volt bis zu 220 Volt findet er die relative Widerstandserniedrigung dem Logarithmus der Spannung proportional, wobei aber der Proportionalitätsfaktor nur für eine bestimmte Selenbrücke unter den gleichen Bedingungen von Belichtung, Temperatur und Ermüdung konstant ist; dieses Gesetz wurde in allen Fällen, auch in flüssiger Luft, bestätigt.

Die Temperatur ist auf die Lichtwirkung von geringem Einfluß; selbst in flüssiger Luft ist die Lichtempfindlichkeit nur 10 bis 25 Proz. kleiner als bei Zimmertemperatur.

Die Trägheit der Einstellung des zu bestimmten Bedingungen gehörigen Widerstandes und die Ermüdungserscheinungen sind bei verschiedenen Präparaten ganz verschieden. Auch hierüber haben Pfund[318a]), Nicholson[349b]) und Späth[447]) quantitative Messungen angestellt. Es ist wiederholt gelungen, diese Zeitwirkungen auszuschalten und praktisch konstante Selenbrücken zu erhalten[373a, 381a, 398a, 410]).

Ultraviolette Strahlen, Röntgenstrahlen, radioaktive Strahlen wirken wie sichtbares Licht (Guilleminot[333]), Nicholson[349b]), Mc Mahon[407])).

Neben der Leitfähigkeit wird aber auch die Dielektrizitätskonstante des grauen Selens durch Belichtung geändert, und zwar ganz parallel zu jener, auch in bezug auf die Trägheits- und Ermüdungserscheinungen (Späth[447])).

In enger Beziehung zu der Lichtempfindlichkeit des Widerstandes steht die Beobachtung von Adams[97, 104]), daß im Selen durch Belichtung ein photoelektrischer Strom erzeugt werden kann, der von den schwächer zu den stärker beleuchteten Teilen geht (vgl. auch Bidwell[174]). Nach Sabine[112]) weisen zwei Selenplatten unter Wasser, von denen die eine belichtet wird, eine Potentialdifferenz auf, indem die belichtete Platte negativ aufgeladen wird.

Auf dieser Wirkung beruhen die äußerst empfindlichen Selenzellen, die Minchin[174a]) konstruiert und zur Messung von Sternenlicht benutzt hat. Dünne Schichten von Selen werden auf Aluminium niedergeschlagen und in Oenanthol getaucht, das durch Belichtung der Selenscheibe sich positiv auflädt. Solche Zellen sind für alle Strahlen vom Ultrarot bis Ultraviolett empfindlich, maximal im Gelb (aber ohne große Unterschiede im sichtbaren Gebiet). Die entstehende elektromotorische Kraft ist der Energie des einfallenden Lichtes proportional.

Daß auch elektrische Schwingungen elektromotorische Kräfte an Selenoberflächen hervorrufen können, hat Chiarini[295c]) gezeigt.

Schließlich läßt sich auch die thermoelektrische Kraft des mit Platin verbundenen Selens[118]) durch Belichtung in ihrer Größe beeinflussen (Weidert[240])).

Von den Theorien, die zur Erklärung all dieser Erscheinungen aufgestellt worden sind, kommen nach unseren heutigen Kenntnissen wohl nur noch zwei in Betracht. Nach einer Annahme von Berndt[236]), die von Marc[275]) weiter ausgebaut worden ist, soll der Lichteinfluß lediglich in der Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen zwei chemisch isomeren Selen-Modifikationen bestehen, die im blaugrauen Selen B miteinander gemischt vorliegen und von denen die eine wesentlich besser leitet als die andere und durch Belichtung analog wie durch Erwärmung begünstigt wird. Daß diese Auffassung mit einigen Beobachtungstatsachen im Einklang steht, ist bereits oben (S. 701) auseinandergesetzt worden. Aber vieles andere bliebe danach ungeklärt, so der Einfluß der angelegten Spannung auf den Dunkelwiderstand wie auch auf den Lichteffekt, der äußerst geringe Temperaturkoeffizient der Lichtwirkung, die gleichartige Wirkung elektrischer Schwingungen, die sogar auch elektromotorische Kräfte hervorrufen und anderes.

Namentlich von den Physikern wird daher die andere Theorie bevorzugt, wonach es sich um eine unmittelbare photoelektrische Erscheinung handelt, nämlich um eine durch die Bestrahlung bewirkte Lockerung oder Abspaltung von Elektronen, was aber nicht wie beim Hallwachs-Effekt zum Austritt von Elektronen aus dem Körper führt, sondern nur zu einer Vermehrung der für den Stromtransport verfügbaren Elektronen. Nachdem Hesehus[259a]) und v. Schrott[267]) — unter Beibehaltung der Annahme verschiedener Modifikationen — die Lichtwirkung als Verstärkung einer Ionisation betrachtet hatten, haben namentlich Pfund[292a]), Amaduzzi[320]) und Ries[302]) die Auffassung vertreten, daß ein „innerer Hallwachs-Effekt“ eintritt, was dann von Nicholson[349b]), Fournier d'Albe[337b]), Gudden und Pohl[422b]), Späth[447]) mathematisch durchgeführt wurde. Wie bei Jodsilber ultraviolette Strahlen eine lichtelektrische Entladung bewirken, violette aber nur die Leitfähigkeit erhöhen, so werden im Selen durch die sichtbaren Strahlen ebenfalls Elektronen von verhältnismäßig geringer Geschwindigkeit erzeugt, die nun das Leitvermögen steigern. Bei den eigentlichen Metallen macht sich diese Lichtwirkung nicht geltend, weil dort schon ohnedies genügend freie Elektronen zur Verfügung stehen. Bei Selen ist das nicht der Fall, wie der Einfluß der angelegten Spannung auf den Dunkelwiderstand beweist. Alles deutet darauf hin, daß im Selen Elektronen schaffende und Elektronen verbrauchende Vorgänge sich im Wechselspiel befinden, von denen jene durch die Bestrahlung begünstigt werden. Daß dabei Strahlen von der Wellenlänge etwa 700 $\mu\mu$ besonders wirksam sind, kann auf Resonanz zurückgeführt werden. Die Abhängigkeit des Lichteinflusses von der Wellenlänge, von der Lichtstärke, von der Spannung, die Trägheit bei der Erreichung des Endwertes des Leitvermögens finden sich bei vielen anderen lichtempfindlichen Stoffen — den Silberhalogeniden, Cuprojodid, den Sulfiden von Ag, Zn, Hg, Sb, Mo u. a. — in ähnlicher Weise wieder, sodaß es sich um einen allen gemeinsamen Vorgang handeln muß, das ist eben die Abspaltung von Elektronen aus dem Atomverband. Dazu stimmt, daß Selen im ultravioletten Licht auch einen äußeren Hallwachs-Effekt zeigt, und daß die Empfindlichkeit für diesen durch vorangegangene Belichtung gesteigert wird (Zoltan[318])). Mit der Abspaltung von Elektronen muß ferner infolge Änderung des elektrischen Moments der Dipole eine Änderung der Dielektrizitätskonstante verknüpft sein, wie sie Späth[447]) tatsächlich parallel zu der Widerstandsänderung beobachten konnte ferner Änderungen des Wärmeleitvermögens und der thermoelektrischen Kraft (s. o.). Auch eine Reihe von Einzelzügen der Ermüdungserscheinungen an Selenbrücken konnte Späth durch das Gegeneinanderwirken von Elektronenabspaltung und Wiedervereinigung deuten.

Über die Veränderung der Leitfähigkeit des Selens unter dem Einflusse eines Elektronenbombardements berichtet Krönig[482]).

So muß trotz mancher ungeklärter Fragen die Auffassung, daß die Lichtwirkung auf Selen in einer Elektronenabspaltung beruht, als die wahrscheinlichste bezeichnet werden.

Graues Selen ist — wie auch rotes und geschmolzenes Selen — diamagnetisch[203]). An mehrfach unsublimiertem grauem Selen bestimmte Honda[303]) die auf die Masseneinheit bezogene Suszeptibilität bei 18^0 zu $-0{,}32 \cdot 10^{-6}$, ein Wert, der sich mit der Temperatur nur wenig ändert. In metallorganischen Verbindungen des Selens fand Pascal[337, 358]) den Magnetismus nicht streng additiv.

Gelöstes Selen. Die verschiedenen Modifikationen des Selens sind in Schwefelkohlenstoff um so löslicher, je unbeständiger sie sind. Daher besitzt das graue, kristallinische Selen in diesem und — aus thermodynamischen Gründen — allgemein in sämtlichen Lösungsmitteln die geringste Löslichkeit. Von Selenchlorid (und wohl von allen Selenhalogeniden) wird das Selen reichlich gelöst, wahrscheinlich weil chemische Umsetzungen eintreten; denn beim Erwärmen dieser Lösung wird es wieder ausgefällt. Ferner ist Selen in Äthylselenid etwas löslich, desgleichen in Chinolin, Anilin, Naphthalin, Benzoesäureäthylester und in ähnlichen Flüssigkeiten. Bemerkenswert ist die Löslichkeit des Selens in farblosem Phosphor, in Jod, Quecksilberhalogeniden und ähnlichen Stoffen. Nach Beckmann und Pfeiffer[182]) vermag der farblose Phosphor ungefähr 1 Proz. Selen zu lösen, wobei allerdings nähere Angaben über die verwendete Selenmodifikation fehlen. Nach orientierenden Versuchen von Jul. Meyer[224, 233]) werden von frisch gefälltem und nur gelinde getrocknetem, amorphem Selen erheblich größere Mengen in farblosem Phosphor aufgelöst, sodaß der Erstarrungspunkt des Phosphors bis weit unter 0^0 heruntergedrückt wird.

Der Zustand des gelösten Selens hängt von dem Lösungsmittel ab, daneben vielleicht auch noch von der gelösten Selenmodifikation und damit von der Art des Bodenkörpers. Aus den beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen berechnen Beckmann und Pfeiffer das Molekulargewicht des in farblosem Phosphor gelösten Selens zu Se_8. Eine Molekulargewichtsbestimmung des Selens in siedendem Schwefelchlorür lieferte Beckmann und Geib[266]) das merkwürdige Ergebnis, daß hier das Selen ebenso wie der in S_2Cl_2 gelöste Schwefel in atomarer Form vorliegt.

Recht eingehend ist der Zustand des Selens in Jod als Lösungsmittel untersucht worden. Nachdem Pellini und Pedrina[283]) festgestellt hatten, daß beide Elemente beim Zusammenschmelzen keine Verbindung miteinander bilden, hat Oliviari[289, 294, 319, 354]) aus der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht des gelösten Selens in verdünnten Jodlösungen zwischen Se_1 und Se_2 nur in sehr konzentrierten Lösungen zu Se_2 berechnet. Zu demselben Ergebnisse kommt auch Beckmann[291, 330]), der kryoskopisch die Werte $Se_{1,33}$ bis $Se_{1,88}$, ebenso ebullioskopisch $Se_{1,36}$ bis $Se_{1,88}$ findet. Eine Dissoziation der mehratomigen Se-Molekeln in dem benutzten Temperaturintervall 104^0 bis 184^0 ist also nicht zu bemerken. Unterhalb 104^0 ist ein Einfluß der Temperatur auf den Zerfall der komplexen Selenmolekeln nicht ausgeschlossen. Denn es ergibt sich das Molekulargewicht des in Methylenjodid gelösten Selens bei 4^0 zu Se_{10}, in farblosem Phosphor bei 42^0 zu Se_8. Andererseits ist aber auch noch ein spezifischer Einfluß des Jods als Lösungsmittel denkbar.

Beckmann und Liesche[331]) haben das Molekulargewicht des Selens in Schwefel bestimmt. Durch Gefrierpunktserniedrigung war dies nicht möglich, da sich beim Erstarren Mischkristalle von monoklinem Schwefel und monoklinem Selen ausscheiden. Aus Siedepunktsbestimmungen ergab sich das Molekulargewicht zu $Se_{2,42}$.

Olivari hat auch Quecksilberchlorid und -bromid als Lösungsmittel für Selen untersucht. In jenem löst sich Selen nach Gefrierpunktsbeobachtungen als Se_3 bis Se_4, in diesem aber bei sehr großen Verdünnungen atomar; von 0,1 bis 2 Proz. Se steigt das Molekulargewicht sehr rasch an, um dann der Formel Se_8 zu entsprechen. Ob in den Quecksilberhalogeniden nicht An-

lagerungsverbindungen vorliegen oder Umsetzungen vor sich gehen, konnte nicht entschieden werden.

In Diphenyl und in Anthrachinon wurden Se_8-Molekeln beobachtet.

Die Umwandlungen der verschiedenen Selenmodifikationen. Von sämtlichen allotropen Modifikationen des Selens ist die graue kristallinische oder metallische, und zwar die B-Form, die beständigste. Diese muß daher die energieärmste Formart sein und aus den anderen unter Wärmeentwicklung entstehen. Eine Rückverwandlung des grauen Selens in eine andere feste Modifikation ohne Energiezufuhr in spontaner Weise ist bisher nicht beobachtet worden. Erhitzt man glasiges Selen auf Temperaturen zwischen 90° und 217°, so geht die Umwandlung in metallisches Selen unter beträchtlicher Temperaturerhöhung vor sich. Unterhalb 90° ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unmeßbar klein, kann aber durch äußere Umstände, wie z. B. unter dem Einflusse des ultravioletten Lichtes beschleunigt werden[297]. Diese Bestrahlung wirkt also wohl ebenso wie eine Temperaturerhöhung. Auch durch Lösungsmittel kann die freiwillig verlaufende Umwandlung herbeigeführt werden. So gehen die roten Selenmodifikationen beim Stehen unter Chinolin und ähnlichen Flüssigkeiten in graues Selen über.

Daß die Umwandlung des Selens A in die B-Form mit einer Wärmeentwicklung verknüpft ist, hat Marc auf thermoelektrischem Wege nachgewiesen. Der deutlich verschiedene Energiegehalt der einzelnen Selenmodifikationen äußert sich auch in den verschiedenen Wärmetönungen, die bei der Bildung von Selenverbindungen unter Benutzung der betreffenden Modifikationen auftreten. Die Oxydationswärmen der drei Selenmodifikationen zu SeO_2 sind nach Peterson[191]) für amorphes Selen mit dem Atomvolumen 18,4 gleich 57250 cal, für rotes monoklines Selen mit dem Atomvolumen 17,7 gleich 56200 cal und für das graue, kristallinische Selen mit dem Atomvolumen 16,5 gleich 55820 cal, entsprechend der Reihenfolge der Beständigkeit. Daraus berechnet sich die Umwandlungswärme des glasigen in graues Selen zu 1430 cal (nach Regnault[40]) 1180 cal), in rotes zu 1050 cal; jedoch sind alle diese Zahlen etwas unsicher.

Ebenso wie die Wärmetönungen nehmen auch die Löslichkeiten mit fallendem Energiegehalte ab. Die amorphen Selenformen haben z. B. in Schwefelkohlenstoff eine erhebliche, aber unbestimmte Löslichkeit; geringer ist dann die Löslichkeit der roten monoklinen Formen, und fast unlöslich ist das graue, kristallinische Selen, und zwar Selen A etwas löslicher als das stabilere Selen B. Dementsprechend wandelt sich auch das amorphe Selen unter Lösungsmitteln in rotes, monoklines und schließlich in metallisches Selen als das unlöslichste um.

Entsprechend der Frankenheim-Ostwaldschen Regel von dem Zuerstauftreten labiler Modifikationen bildet sich das graue, metallische Selen stets zuletzt. Kondensiert man z. B. Selendampf, so entsteht bei rascher Abkühlung amorphes Selen, bei mäßig rascher Abkühlung erhält man schöne Kristalle der roten Form und ganz zuletzt bildet sich graues Selen, in das sich die vorhergehenden Kondensationsformen auch bald umwandeln[310, 364]). Ganz entsprechend erhält man das Selen bei der raschen Ausscheidung aus seinen chemischen Verbindungen in amorpher Form, bei langsamer Abscheidung, z. B. durch Einwirkung von Luftsauerstoff auf Alkaliselenide, als rotes kristallinisches Selen.

Die Beziehungen zwischen dem grauen und dem roten, monoklinen Selen sind monotroper Natur, da dieses sich bei allen Temperaturen freiwillig in jenes umzuwandeln sucht, die Umwandlung also nicht umkehrbar ist. Damit stimmt überein, daß der Schmelzpunkt des grauen Selens 217° höher liegt als derjenige der beiden labilen roten Formen, die bei ungefähr 180° schmelzen, ein Verhalten, das die Phasenregel bei Monotropie fordert.

Über die Dampfdrucke der verschiedenen Selenmodifikationen liegen einige Messungen vor. Preuner und Brockmöller[311]) haben den Dampfdruck des geschmolzenen Selens gemessen, und zwar mit dem Quarzglasspiralmanometer bei verschiedenen Temperaturen und durch Feststellung des Siedepunktes bei verschiedenen Drucken:

Temperatur	Dampfdruck mm Hg	Temperatur	Dampfdruck mm Hg
390°	3,0	620°	313,0
400°	4,0	640°	420,0
420°	7,0	660°	550,0
440°	11,0	680°	700,0
460°	17,0	688°	760,0
480°	28,0	700°	865,0
500°	42,0	710°	970,0

In der Nähe des Schmelzpunktes des Selens haben Jul. Meyer und Jannek[324]) den Dampfdruck zu bestimmen versucht, um festzustellen, ob sich Selen bei diesen Temperaturen ohne Verluste trocknen läßt. Sie leiteten ein bestimmtes Quantum Luft über das gekörnte Selen und kondensierten die mitgeführten Selendampfmengen durch Abkühlung. Unter der Annahme, daß der Selendampf infolge der sehr geringen Konzentration weitgehend bis zu Se_2 dissoziiert sei, berechneten sie den Dampfdruck des festen Selens bei 200° zu 0,024 mm, den des geschmolzenen Selens bei 230° zu 0,031 mm. In ausführlicherer Weise hat sich dann Dodd[419]) mit den Dampfdruckkurven des festen und flüssigen Selens in der Nähe des Schmelzpunktes beschäftigt, der die Sublimationskurve des kristallisierten, grauen Selens zwischen 190° und 215° und die des geschmolzenen Selens zwischen 220° und 235° nach Knudsens Verfahren der „molekularen Strömung" bestimmte. Seine Messungen am grauen Selen lassen sich, wenn man unter p die Tension in Bar versteht, gut durch die Gleichung $\log p = -7644 \cdot 1/T + 16{,}692$ wiedergeben. Für das geschmolzene Selen ergab sich $\log p = -4722 \cdot 1/T + 10{,}733$. Aus beiden Gleichungen berechnet sich der Schmelzpunkt des grauen Selens zu 217,2° unter einem Drucke von 12,7 Bar = 0,00957 mm. Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes des festen Selens von der Temperatur berechnet sich $dp/dT = 1{,}050$ Bar/Grad = 0,000767 mm/Grad, und beim flüssigen Selen $dp/dT = 0{,}573$ Bar/Grad = 0,000431 mm/Grad. Auf Grund thermodynamischer Beziehungen ergeben sich dann die Verdampfungswärme des flüssigen Selens in der Nähe des Schmelzpunktes zu 135,5 cal/g, die Sublimationswärme des grauen, kristallinischen Selens zu 219,4 cal/g und die Schmelzwärme derselben Modifikation zu 83,9 cal/g. Alle diese Berechnungen sind allerdings unter der Annahme ausgeführt, daß die Molekeln des Selendampfes in der Nähe des Schmelzpunktes zweiatomig sind, was bei der großen Verdünnung des Se-Dampfes vielleicht angenähert zutrifft, aber durchaus nicht sicher ist. Es ist aber bemerkenswert, daß der experimentelle Befund von

Jul. Meyer und die berechneten Werte von Dodd wenigstens der Größenordnung nach zusammenfallen.

Unbestimmte allotrope Selenmodifikationen. Ebenso wie beim Schwefel einzelne Modifikationen unsicher sind, herrscht auch über einige Selenmodifikationen noch starker Zweifel. So hat Brown[298]) eine äußerst labile Form des Selens erhalten, deren Widerstand durch Belichtung zunimmt, mit steigender Temperatur aber abnimmt und deren Leitfähigkeit ungefähr 10^6 mal so groß ist wie des gewöhnlichen Selens. Eine Nachprüfung dieser Angaben ist notwendig. W. Biltz[422a]) weist darauf hin, daß aus Selenverbindungen bei der Sublimation mit Salmiak im halbgeschlossenen Rohre ein Salmiaksublimat entsteht, das durch Selen vermischt schwarz gefärbt ist, aber bald rot wird. „Diese sehr merkwürdige Tatsache deutet darauf hin, daß das ursprünglich graue Sublimat nicht die gewöhnliche, kristallinische Form des grauen Selens oder die rote nicht die gewöhnliche Form der amorphen ist. Denn eine freiwillige Umwandlung der grauen kristallinischen Formart in die amorphe rote ist nie beobachtet worden und wäre auch kaum verständlich."

Oechsner de Coninck und Raynaud[270, 290]) wollen beim Ausfällen einer SeO_2-Lösung mit einer gesättigten SO_2-Lösung eine kristallisationsfähige und eine amorphe Modifikation des Selens erhalten haben. Diese Beobachtung dürfte einer genauen Prüfung kaum standhalten. Gripenberg[387]) will durch mechanische Bearbeitung der Oberfläche eine Umwandlung herbeigeführt haben, durch die der Widerstand bis auf das 300fache gestiegen ist. Auch die von Rammelsberg[91]) vorgeschlagene Einteilung des grauen Selens in eine körnige und eine blätterige Modifikation ist nicht genügend begründet. Es ist eben im Auge zu behalten, daß die verschiedenen Selenproben durchaus nicht immer Gleichgewichtszustände darstellen und infolge ihrer abweichenden Eigenschaften neue Selenmodifikationen vortäuschen können. Mit Sicherheit sind nur die oben beschriebenen Formarten als genau charakterisiert zu betrachten.

Ancel[356a]) hat glasiges Selen bei 220^0 geschmolzen und unter Druck rasch abgekühlt. Er will dabei die plötzliche Bildung einer sehr labilen, außerordentlich lichtempfindlichen Selenmodifikation beobachtet haben, die aus feinen, grauen, schwach violett schimmernden Kriställchen besteht. Er empfiehlt, diese Kristalle in glasigem Selen einzubetten und so aufzubewahren.

Selenwasserstoff, H_2Se.

Der Selenwasserstoff wurde 1817 von Berzelius[1]) bei der Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumselenid entdeckt und auf Grund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften als eine dem Schwefelwasserstoff nahe verwandte Verbindung erkannt. Er bildet sich ziemlich leicht aus den Elementen, wenn diese unter gewissen Bedingungen in freier oder leicht abspaltbarer gebundener Form zusammentreten können. Hempel und Weber[308a]) haben die verschiedenen Verfahren der H_2Se-Gewinnung geprüft und gefunden, daß bei der Einwirkung von Salzsäure auf Eisenselenid nach Divers und Shimidzu[138]) ungefähr die Hälfte des angewendeten Selens ausgenutzt wird und das entweichende Gas bis zu 88 Proz.

H_2Se enthält. Weniger gut sind die andern vorgeschlagenen Verfahren. Will man sich mit einem 66 proz. Gase begnügen, so kann man Wasserstoff und Selen mit Hilfe einer Kontaktsubstanz (Bimstein) bei 350° vereinigen. Wird Wasserstoff bei 440° über Selen geleitet, so sind störende Gase nicht vorhanden und das gesamte Selen wird in H_2Se übergeführt. Das Erhitzen von elementarem Selen mit Kolophonium[119]) oder mit Paraffin[295b]) ist nicht empfehlenswert, da man ein stark verunreinigtes Gas erhält. Auch das von Jul. Meyer und Becker[235]) vorgeschlagene Verfahren, Selenwasserstoff durch Einwirkung von heißem Wasser auf Phosphorpentaselenid darzustellen, halten Weber und Hempel nicht für sehr günstig, da nur ein Teil des verwendeten Selens in H_2Se übergeführt wird und das erhaltene Gas nicht sehr reich an H_2Se ist. Um ganz reinen und trockenen Selenwasserstoff zu gewinnen, bringen de Forcrand und Fonzès-Diacon[218]) ein Stückchen Aluminiumselenid Al_2Se_3 unter eine mit Quecksilber gefüllte Glocke und lassen eine unzureichende Menge Wasser darauf einwirken. Hempel und Weber kondensieren zur Darstellung des reinen Selenwasserstoffes das Gemisch aus H_2 und H_2Se, bis sich der Selenwasserstoff bei —42° verflüssigt oder bei —68° verfestigt, während H_2 entweicht. Auch leiten sie das Gasgemisch, das bei der Überleitung von H_2 bei 350° über Selen und Bimstein entsteht, durch mehrere mit flüssiger Luft gekühlte Waschflaschen; durch vorsichtiges Erwärmen des festen H_2Se erhält man dann reinen, gasförmigen Selenwasserstoff.

Nach Moser und Doctor[431c]) läßt man zur Darstellung von reinem Selenwasserstoff MgSe oder Al_2Se_3 in kleinen Anteilen in luftfreie 4-n-HCl einfallen, in einer Vorrichtung, aus der die Luft vorher durch Stickstoff verdrängt ist; das Gas, das mit Wasser oder Quecksilber nicht in Berührung kommen darf, ist bis zu 98 Proz. rein. Bruylants und Dondeyne[449]) finden, daß ganz reiner Selenwasserstoff auf metallisches Quecksilber nicht einwirkt.

Unter normalen Bedingungen ist der Selenwasserstoff ein farbloses Gas, das sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit oder einer weißen Kristallmasse kondensieren läßt. Er riecht anfangs ähnlich dem Schwefelwasserstoff, dann aber stechend und erinnert etwas an Chlor; gleich nach dem Einatmen erregt er eine schmerzhafte, zusammenziehende Empfindung in den Schleimhäuten der Nase und des Rachens, die sich bis in die Bronchien erstrecken kann. Ob die Ursache für diesen Schmerz auf geringe Mengen dort durch Zerfall abgelagerten Selens zurückgeführt werden muß, ist sehr fraglich. Zu diesen Erscheinungen tritt häufig noch eine starke Reizung der Tränendrüsen, ein „Selenschnupfen", verbunden mit Kopfschmerzen und Augenentzündung. An Giftigkeit übertrifft der Selenwasserstoff bei weitem den Schwefelwasserstoff.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Selenwasserstoff ein Gas; der verflüssigte Selenwasserstoff siedet nach Olszewski[160]) unter Atmosphärendruck bei —41°, nach de Forcrand und Fonzès-Diacon[218]) bei —42°. Diese haben auch die Dampfdrucke des flüssigen Selenwasserstoffs bei andern Temperaturen bestimmt:

t:	—42°	—30°	+0,2°	+30,8°
p:	1	1,75	4,5	12 Atm.

Annähernd stimmen hierzu die Drucke, bei denen sich nach Olszewski der gasförmige Selenwasserstoff kondensiert:

t:	0^0	$+18^0$	$+52^0$	$+100^0$	$+137^0$
p:	6,6	8,6	21,5	47,1	91,0 Atm.

Bruylants und Dondeyne[449]) finden für den Dampfdruck p des flüssigen Selenwasserstoffs bei der Temperatur t folgende Werte:

t	p mm	t	p mm
— 78,01	82,89	— 40,95	768,66
— 70,03	158,18	— 28,75	1296,19
— 60,25	290,25	— 20,77	1799,0
— 49,45	521,58	—	—

Der Siedepunkt bei 760 mm Druck ergibt sich aus dieser Tabelle zu $-41,2^0$. Der Tripelpunkt, bei dem also fester, flüssiger und gasförmiger Selenwasserstoff miteinander im Gleichgewichte stehen, wird zu $-65,9^0$ und 203,3 mm Druck bestimmt.

Den Schmelzpunkt des festen Selenwasserstoffes bestimmte Olzewski zu -68^0, de Forcrand und Fonzès-Diacon zu -64^0.

Der kritische Druck und die kritische Temperatur werden von Olszewski zu 91 Atm. und 138^0 (de Forcrand[218]) 91 Atm. und 137^0) angegeben. Die kritische Dichte berechnet Goldhammer[300a]) nach der Formel von Cailletet und Mathias zu 0,7605.

Die Dichte des gasförmigen Selenwasserstoffes und die Kompressibilität nebst den Abweichungen von den Gasgesetzen sind bereits unter den Atomgewichten besprochen worden.

Leduc[323a]) hat die Dichte des Selenwasserstoffes in bezug auf Luft = 1 weniger genau zu 2,795 bestimmt. Die Dichte des flüssigen Selenwasserstoffes wurde von de Forcrand und Fonzès-Diacon beim Siedepunkte zu 2,12 gefunden.

Die molekulare Verdampfungswärme berechnen dieselben Forscher nach der Clausius-Clapeyronschen Formel zu 4740 cal., während Bruylants und Dondeyne 4760 cal. fanden. Hieraus ergibt sich dann die Troutonsche Konstante zu $\lambda/T = 20,52$; daraus ist zu schließen, daß der flüssige Selenwasserstoff aus einfachen, nichtpolymerisierten, oder besser gesagt, aus gleichförmigen Molekeln besteht.

Nach Bruylants und Dondeyne ist das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen von Selen- und Tellurwasserstoff bei konstantem Druck konstant. Dasselbe gilt für Selenwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, bei denen das Verhältnis der absoluten Siedetemperaturen bei gleichen Drucken zwischen $T_1/T_2 = 1,373$ und 1,378 liegt.

Die Viskosität des gasförmigen Selenwasserstoffs ist bei 20^0 gleich $1,68 \cdot 10^{-4}$ absoluten Einheiten. Durch Vergleichung mit den entsprechenden gemessenen Werten des Schwefelwasserstoffs ergibt sich die Konstante C der Sutherland'schen Formel für die Viskosität des Selenwasserstoffs zu 365 und der Mittelwert der Kollisionsfläche einer H_2Se-Molekel zu $0,86 \cdot 10^{-15}$ cm^2.

Über die Gestalt der H_2Se-Molekel vgl. Hund[497]). Über die thermischen Konstanten vgl. auch Paneth-Rabinowitsch[499]).

Chemische Eigenschaften. Selenwasserstoff ist eine recht unbeständige, leicht zersetzliche Verbindung, die schon unter dem Einflusse des

Sauerstoffes der Luft, des Staubes, von organischen Teilchen usw. rotes, amorphes Selen abzuscheiden beginnt. In ganz trockenem Zustande reagiert SeH_2 nicht mit Sauerstoff, wohl aber, wenn Spuren von Wasserdampf dazutreten. Angezündet, verbrennt er bei genügendem Luftzutritt mit kornblumenblauer Flamme unter Bildung von Selendioxyd, das als weißer Nebel fortgeht; bei ungenügendem Luftzutritt scheidet sich dagegen rotes Selen ab. Rauchende Salpetersäure vermag heftige Zersetzung unter Feuererscheinung hervorzurufen. Derselbe explosionsartige Zerfall wird nach Fonzès-Diacon auch durch den elektrischen Funken verursacht. Nach Berthelot[101]) soll der Selenwasserstoff durch stille elektrische Entladung zerlegt werden: $8 H_2Se \rightarrow 7 H_2 + H_2Se_3 + (8 - x) Se$. Indessen ist die Existenz eines Polyselenwasserstoffs recht fraglich und bisher noch nicht nachgewiesen worden. Auch durch ultraviolette Strahlen wird SeH_2 zersetzt.

Die Bildung von Selenwasserstoff bei Glimmlichtentladung hat Paneth[450]) beobachtet.

Selenwasserstoff ist unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen eine endotherme Verbindung, deren Unbeständigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt, bis sie schließlich exotherm wird. Ihre Bildungswärme hängt unter anderm auch von der zur Bildung verwendeten Selenmodifikation ab. Recht zuverlässige Werte für die Bildungswärmen aus den Elementen erhielt Fabre[144]), als er den Selenwasserstoff durch Eisenchlorid, durch Wasserstoffsuperoxyd und durch Selendioxyd zersetzte. Da sich bei diesen Oxydationen amorphes Selen abscheidet, so ergibt sich aus seinen Versuchen für die Reaktion $Se_{amorph} + H_2 \rightarrow H_2Se_{Gas}$ die Wärmetönung — 18740, — 18580 und — 19340 cal, im Mittel — 18880 cal. Bei der Bildung von Selenwasserstoff aus glasigem Selen, das nach den oben gegebenen Darlegungen mit dem amorphen, roten Selen identisch ist, ergab sich in guter Übereinstimmung hiermit der Wert — 18900 cal. Die Werte für die graue, kristallinische Selenmodifikation weichen erheblich mehr voneinander ab und führten zu der Bildungswärme — 24560 cal.

Die Bildungswärme des Selenwasserstoffs hängt ferner, wie gesagt, stark von der Temperatur ab. Die Berechnung der Bildungswärme bei höheren Temperaturen aus der Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes $H_2Se \rightleftarrows H_2 + Se$, welche Pélabon[191]) durchgeführt hat, ist nach Bodenstein[198]) jedoch unrichtig.

Auf einem recht interessanten Umwege hat Rolla[322]) die Bildungswärme des Selenwasserstoffes zu bestimmen versucht, indem er die Reaktionswärme des Vorganges $2 HJ + Se \rightarrow H_2Se + J_2$ aus der Verschiebung des Gleichgewichtes dieser Umsetzung mit der Temperatur berechnete und die Zersetzungswärme des Jodwasserstoffes davon in Abzug brachte. Da sich bei der Umsetzung zwischen Jodwasserstoff und Selen neben festem Selen und festem Jod nur die beiden Gase H_2Se und HJ bilden, so handelt es sich um die Gleichgewichtskonstante $[HJ]^2/[H_2Se] = K$, die sich bei $0^0 = 273^0$ absol. im Mittel aus mehreren Versuchen zu 2,5599, bei 290^0 zu 1,4194 und bei 300^0 zu 1,3724 ergab. Daraus folgt mittels der Gleichung der Reaktionsisochore für die Umsetzung $2 HJ + Se \rightarrow H_2Se + J_2$ die Wärmetönung — 3954 cal und $H_2 + Se_{amorph} \rightarrow H_2Se$ — 16026 cal. Für rotes, monoklines Selen wird die Wärmetönung — 17075 cal erhalten, beide Werte in Annäherung an Fabres Zahlen. Ganz abweichend, jedoch zuverlässiger ist

wohl Rollas Wert für das graue, kristallinische Selen —17455 cal. Hingegen fällt diese Wärmetönung befriedigend mit Pélabons Zahl zusammen.

Für die Bildungswärme aus den gasförmigen Elementen berechnen Preuner und Brockmöller[311]) die Werte 21700 und 22800 cal. Die negative Wärmetönung aus H_2 und festem Selen führen sie auf die relativ große Verdampfungswärme des Selens zurück, was aber nicht zur Erklärung ausreicht.

Bei niedrigen Temperaturen hat Selenwasserstoff das Bestreben, in seine Elemente zu zerfallen; jedoch ist dabei die Geschwindigkeit dieses Zerfalles so gering, daß das Gas den Eindruck einer beständigen Verbindung macht. Mit steigender Temperatur aber nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit rasch zu und ist bei 320° schon recht erheblich. Wie Bodenstein[198]) gezeigt hat, wirkt festes Selen in Form eines dünnen Überzuges auf der Gefäßwand stark beschleunigend auf den Zerfall des Selenwasserstoffes ein, so daß man unter diesen Umständen die Dissoziation des H_2Se auch bei Temperaturen unterhalb 320° gut beobachten kann. Auch das sichtbare Licht beschleunigt nach de Forcrand und Fonzès-Diacon[218]) den Zerfall. So blieb ein Volumen Selenwasserstoff im Dunklen über Quecksilber drei Tage lang völlig unverändert, im Sonnenlichte hatten sich aber nach Verlauf einer Woche 15 Proz., nach vier Monaten 43 Proz. zersetzt. Berthelot und Gaudechon[346]) zeigten, daß Selenwasserstoff auch durch unsichtbares Licht zersetzt wird. Mit der Ionisation des gasförmigen Selenwasserstoffes unter dem Einflusse von Röntgen- und Elektronenstrahlen haben sich Beatty[306]) und Barkla und Philpot[347]) beschäftigt.

Die Bildungsgeschwindigkeit von Selenwasserstoff aus den Elementen nimmt mit fallender Temperatur rasch ab, bis sie anfängt, bei 320° unmerklich zu werden, so daß Wasserstoff und Selen bei Zimmertemperatur und selbst bei 100° und höher nicht miteinander zu reagieren scheinen. Indessen wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach Bodenstein auch schon bei tieferen Temperaturen durch Selen selbst katalytisch beschleunigt. Überzieht man die Wände des Gefäßes, in dem die Bildung oder auch der Zerfall des Selenwasserstoffes vor sich geht, mit einer dünnen Schicht von katalytisch wirkendem Selen, so verhalten sich die Geschwindigkeitskonstanten der Vorgänge in den verschiedenen Gefäßen wie die entsprechenden Selenoberflächen.

Bildung und Zersetzung des Selenwasserstoffes werden sich bei bestimmten Temperaturen schließlich das Gleichgewicht halten, und dieses Dissoziationsgleichgewicht hat verschiedene Forscher beschäftigt, bis es Pélabon[191]) und dann Bodenstein[198, 277]) gelang, es völlig aufzuklären.

Pélabon hatte versucht, einerseits durch Bildung, andererseits durch Zersetzung von Selenwasserstoff zu demselben Gleichgewichte zu gelangen. Bei Temperaturen über 320° hatten sich auch von beiden Seiten her dieselben Zustände ergeben, nicht aber bei tieferen Temperaturen. Er glaubte es daher mit „falschen Gleichgewichten" zu tun zu haben. Wie aber Bodenstein gezeigt hat, ist unterhalb 320° bei Pélabons Versuchsbedingungen zur Einstellung des Gleichgewichtes eine außerordentlich lange Zeit erforderlich, die der französische Forscher eben nicht abgewartet hatte. Bodenstein beschleunigte die Einstellung der Gleichgewichte dadurch, daß er die Wände der Glasgefäße, in denen die Bildung oder Zersetzung des Selenwasserstoffes vor sich gehen sollte, mit einem katalytisch wirkenden Überzuge von feinverteiltem Selen versah und erhielt dann folgende Werte k für das

Verhältnis des Partialdruckes von H_2Se zum Gesamtdruck des Gemisches $H_2 + H_2Se$ nach erreichtem Gleichgewicht.

Temperatur	k (Bildung)	k (Zersetzung)	Mittel
254°	0,1388	0,1391	0,1390
274°	0,1692	0,1701	0,1697
301°	0,2052	0,2046	0,2049
324°	0,2267	0,2250	0,2259
356°	0,2595	0,2591	0,2593
377°	0,2817	0,2787	0,2802
405°	0,3054	—	0,3054
444°	0,3397	—	0,3397
493°	0,3772	—	0,3772

Über 500° lassen sich die Gleichgewichte nicht mehr genau bestimmen. Denn trotz sehr raschen Abkühlens auf Zimmertemperatur verschieben sie sich ein wenig und man erhält so Gleichgewichtswerte, welche tieferen Temperaturen, ungefähr 500°, entsprechen. Durch derartige unrichtige Gleichgewichtszahlen veranlaßt, hatten Pélabon und die ihm vorangehenden Forscher bei 500° bis 600° ein Dissoziationsminimum des Selenwasserstoffes angenommen. Nach Bodenstein ist das Auftreten eines derartigen Minimums denkbar, aber bisher nicht nachgewiesen.

Bei den vorliegenden Messungen ist auf die Möglichkeit einer merklichen Verdampfung des Selens wenig Rücksicht genommen worden, obwohl der Dampfdruck des flüssigen Se bei 500° nicht mehr vernachlässigt werden darf. Hierdurch werden die Gleichgewichts- und Dissoziationsverhältnisse etwas verwickelter, wie Preuner und Brockmöller[311]) gezeigt haben. Bei der Dissoziation des Selenwasserstoffs zwischen 600° und 800° treten neben den Se_2-Molekeln auch noch erhebliche Mengen von Se_6 auf, so daß in der Gasphase dann die vier Molekelarten H_2Se, H_2, Se_2 und Se_6 vorhanden sind. Der tatsächlich sich abspielende Vorgang liegt zwischen den Reaktionsgleichungen $2H_2Se \rightarrow 2H_2 + Se_2$ und $6H_2Se \rightarrow 6H_2 + Se_6$. Dabei muß die beobachtete Druckvermehrung gleich dem Druck des Selendampfes $= \pi + p$ sein, wo π den Partialdruck von Se_6, p denjenigen von Se_2 bedeutet. Da $p^3/\pi = k$ aus Selendampfdruckmessungen bekannt ist (vgl. S. 695), so lassen sich π und p berechnen. Damit ergeben sich auch alle Werte für die Gleichgewichtskonstante der umkehrbaren Reaktion $2H_2Se \rightleftarrows 2H_2 + Se_2$. Obwohl Preuner und Brockmöller mit Hilfe ihres Quarzglasspiralmanometers in vier Versuchsreihen erträgliche Übereinstimmung fanden, müssen die Beobachtungen oder die Voraussetzungen bei der Berechnung unrichtig sein. Denn zwischen diesen Werten und gewissen Folgerungen aus den zuverlässigen Messungen Bodensteins ist keine Übereinstimmung zu erzielen.

Die Tatsache, daß Selenwasserstoff in der Kälte zersetzlicher ist als in der Wärme, bewirkt, daß sich in einem mit Selenwasserstoff gefüllten Gefäße, das ungleichmäßig erwärmt wird, nur an den kälteren Stellen Selen abscheidet. Ist in dem Gefäße Selen bereits niedergeschlagen, so destilliert dieses von den wärmeren Stellen zu den kälteren, indem sich an jenen Selenwasserstoff bildet, an diesen wieder zersetzt. Leitet man ferner Wasserstoff

über erhitztes Selen, so zerfällt der hier gebildete Selenwasserstoff an den kälteren Stellen wieder unter Abscheidung eines Selenringes.

In geschmolzenem Selen löst sich Selenwasserstoff auf und entweicht beim Erstarren unter Spratzen.

Die Löslichkeit des Selenwasserstoffes in Wasser ist etwas größer als die des Schwefelwasserstoffes. Nach de Forcrand und Fonzès-Diacon[218]) lösen sich in einem Volum Wasser

bei $t = 4^0$	$9{,}65^0$	$13{,}2^0$	$22{,}5^0$
3,77	3,43	3,31	2,70 Volumina H_2Se

von Atmosphärendruck. Die Lösungswärme beträgt hierbei nach Fabre[148b]) 9260 cal.

Das Selenwasserstoffwasser ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem, an Schwefelwasserstoffwasser erinnerndem Geruche und entsprechendem Geschmack. Lackmuspapier wird dadurch schwach gerötet. Die Haut wird infolge Selenabscheidung dauerhaft braun gefärbt. An der Luft scheidet sich durch Oxydation bald rotes, amorphes Selen ab. Durch Jod wird Jodwasserstoff unter Abscheidung von Selen gebildet; die frühere Annahme, daß sich hierbei auch Selenjodide bilden, ist wohl nicht zutreffend.

Mit wenig Wasser vermag der Selenwasserstoff Hydrate zu bilden, feste Körper, die leicht H_2Se abspalten. Der Dissoziationsdruck dieser Selenwasserstoffhydrate beträgt nach de Forcrand[126]) bei:

$2{,}35^0$	432 mm	$14{,}1^0$	1,9 Atm.
$3{,}40^0$	490 „	$22{,}0^0$	5 „
$5{,}40^0$	597 „	$30{,}0^0$	11 „
$7{,}50^0$	718 „		

Oberhalb 30^0 ist das Hydrat scheinbar auch bei sehr hohen Drucken nicht mehr beständig. Die Zusammensetzung des festen Selenwasserstoffhydrates ist bisher noch unbekannt. Seine Bildungswärme wurde nach der Clausius-Clapeyronschen Formel berechnet zu

$$H_2Se + n\,H_2O \rightarrow H_2Se \cdot n\,H_2O(\text{fest}) + 16820 \text{ cal.}$$

Mit Wasser und organischen Halogenalkylen vermag der Selenwasserstoff auch gemischte Hydrate von nicht genau bekannter Zusammensetzung zu liefern. Auf viele organische Verbindungen wirkt H_2Se ähnlich wie Schwefelwasserstoff ein. So bildet er mit aromatischen Säurenitrilen die entsprechenden Selenoamide[235]), an Alphylcyanamide lagert er sich unter Bildung von Selenoharnstoffen an usw.[431]).

In wässeriger Lösung ist Selenwasserstoff in geringem Maße dissoziiert und wirkt dann ebenso wie Schwefelwasserstoff als schwache Säure, die mit stärkeren Basen Salze zu bilden vermag. Brunner[349a]) hat die Dissoziationsverhältnisse des H_2Se gemessen, indem er zuerst die Beweglichkeit des Hydroselenanions durch Ermittlung der Leitfähigkeit des Natriumselenids NaHSe bestimmte. Es ergab sich bei 25^0 die Äquivalentleitfähigkeit Λ bei einer Verdünnung von $v = 100$ zu 112,0, bei $v = 500$ zu 115,0 und bei $v = 1000$ gleich 117,8, woraus für unendliche Verdünnung die Äquivalentgrenzleitfähigkeit 120,5 extrapoliert und nach Abzug der Beweglichkeit des Na-Ions die Beweglichkeit $l_{SeH'} = 70{,}5$ und für H_2Se $\Lambda_\infty = 430{,}5$ berechnet

wurde. Die Leitfähigkeit des unter Atmosphärendruck gesättigten Selenwasserstoffwassers, das fast genau 0,1 molar ist, ergab $\Lambda = 17,6$, woraus der dissoziierte Bruchteil des gelösten Selenwasserstoffes zu 0,041, d. h. zu rund 4 Proz. folgt. Die Dissoziationskonstante berechnet sich dann für 25° zu $k = 1,7 \cdot 10^{-4}$, d. i. viel größer als beim Schwefelwasserstoff $(0,9 \cdot 10^{-7})$; die Stärke der Säure entspricht etwa der der Ameisensäure. Ähnlich fand Hlasko[431b]) $k = 1,88 \cdot 10^{-4}$. Immerhin sind in wässeriger Lösung selbst die Alkalisalze merklich hydrolysiert, so daß deren Lösungen deutlich nach Selenwasserstoff riechen. Die Salze des Selenwasserstoffs mit schwachen Basen, wie z. B. mit Aluminiumhydroxyd, werden in wässeriger Lösung soweit hydrolysiert, daß sich gegebenenfalls das schwerlösliche Hydroxyd abscheidet. Durch Einleiten von Selenwasserstoff in Lösungen von Schwermetallsalzen werden die entsprechenden Selenide bei genügend geringer Löslichkeit als braune bis schwarze Niederschläge ausgefällt[498]). Cer-, Mangan- und Zinksalzlösungen sollen fleischrote Niederschläge liefern. Bleiselenid ist so intensiv schwarz gefärbt, daß man Bleiazetatpapier als Reagens auf Selenwasserstoff benutzen kann.

Die **Salze der Selenwasserstoffsäure, die Selenide,** können im trocknen Zustande durch unmittelbare Vereinigung der Elemente dargestellt werden, wobei beträchtliche Wärmemengen frei werden können[474]). Kalium und Selen vereinigen sich explosionsartig miteinander. Auch durch Einwirkung von Selen auf die Metalloxyde oder durch Reduktion der Selenite oder Selenate mit Wasserstoff oder Kohlenstoff erhält man die Selenide.

Zu den löslichen Seleniden gehören die der Alkalien und der Erdalkalien, die sich schon an feuchter Luft verändern und infolge der Oxydation durch den Luftsauerstoff freies, amorphes rotes Selen abscheiden. Aus ihren wässerigen Lösungen scheidet sich das Selen häufig als kristallinische Modifikation ab.

Die Alkaliselenide sind in reinem Zustande vermutlich farblos, bisher allerdings stets rötlich gefärbt erhalten worden, da sie meistens überschüssiges Selen in Form von Polyseleniden enthalten. Die Alkalihydroselenide sind ebenfalls in reinem Zustande zweifellos farblos, aber meist durch Polyselenide gefärbt.

Die Selenide entsprechen in ihrem ganzen Verhalten völlig den Sulfiden. Nach Pauli[316]) und Schmidt[465]) vermögen sie auch zu phosphoreszieren. Den Sulfosalzen können wir die Selenosalze an die Seite stellen, von denen aber bisher nur wenige dargestellt worden sind. Auch im Ultramarin hat man den Schwefel durch Selen ohne wesentliche Veränderung der Eigenschaften ersetzen können.

Die Selenide der Alkalien und der Erdalkalien vermögen in wässeriger Lösung noch Selen zu addieren und so Polyselenide, z. B. Natriumdiselenid Na_2Se_2 zu bilden[25, 93]). Der größte Selenkomplex in diesen Polyseleniden besteht aus fünf Atomen Selen, wie die kathodischen Auflösungsversuche von Le Blanc[249]) und von E. Müller[251]) gezeigt haben, ebenso wie beim Schwefel. Ein Natriumthioselenid $Na_2SeS_2 \cdot 5\,H_2O$ hat Messinger[187a]) dargestellt.

Ein Polyselenwasserstoff konnte bisher nicht gewonnen werden. Bei den Versuchen, ihn darzustellen, zerfiel er sofort in Selenwasserstoff und freies Selen[229]).

Organische Verbindungen des Selens.

Zu den organischen Abkömmlingen des Selenwasserstoffs kann man die Selenomerkaptane und Selenophenole $R \cdot SeH$ zählen, die den entsprechenden Schwefelverbindungen weitgehend gleichen. Auch beide Wasserstoffatome des H_2Se lassen sich durch organische Reste ersetzen; auch Abkömmlinge des Diselenwasserstoffs, der im freien Zustande nicht bekannt ist, kann man so erhalten.

Zur Gewinnung dieser Verbindungen geht man von Kaliumselenid oder -hydroselenid aus und destilliert diese mit den entsprechenden alkylschwefelsauren Salzen:

$$KSeH + KO \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5 \rightarrow K_2SO_4 + C_2H_5SeH,$$
$$K_2Se + 2\,KO \cdot SO_2 \cdot OCH_3 \rightarrow 2\,K_2SO_4 + (CH_3)_2Se.$$

Das Äthylselenomerkaptan C_2H_5SeH ist eine flüchtige Flüssigkeit von scheußlichem Geruche und schwach saurem Charakter. Sie löst Quecksilberoxyd unter Bildung des entsprechenden Merkaptides $Hg(Se \cdot C_2H_5)_2$ auf.

Das Selenophenol $C_6H_5 \cdot SeH$ siedet bei 183⁰.

Das Dimethylselenid $(CH_3)_2Se$ siedet bei 58⁰, das Diäthylselenid $(C_2H_5)_2Se$ bei 108⁰. Das Diphenylselenid $(C_6H_5)_2Se$ bildet sich bei der Behandlung von Diphenylsulfon $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_6H$ mit Selen und siedet bei 301 bis 302⁰.

Ebenso wie die Alkylsulfide sind auch die Alkylselenide[355, 357]) dadurch ausgezeichnet, daß sie mit Halogenosalzen von Schwermetallen Anlagerungsprodukte zu bilden vermögen, wie z. B. $(C_2H_5)_2Se \cdot HgCl_2$, $[(CH_3)_2Se]_2PtCl_2$ usw.

Das Diäthyldiselenid erhält man durch Destillation von Kaliumdiselenid mit äthylschwefelsaurem Kalium[93]). Das Diphenyldiselenid $(C_6H_5)_2Se_2$ schmilzt bei 63,5⁰.

Die Dialkylverbindungen haben ungesättigten Charakter und addieren daher leicht Halogene, Sauerstoff, Alkyljodide u. a. Mit diesen Anlagerungen ist ein Übergang des zweiwertigen in das vierwertige Selenatom verbunden. Man erhält so z. B. das Diäthylselendichlorid $(C_2H_5)_2SeCl_2$, das Diphenylselendibromid $(C_6H_5)_2SeBr_2$ oder Oxyde, wie das Diphenylselenoxyd $(C_6H_5)_2SeO$, die stark basischen Charakter besitzen und Salze zu bilden vermögen, z. B. Diäthylselendinitrat $(C_2H_5)_2Se(NO_3)_2$. Durch die Addition von Alkyljodiden, entstehen Selenoniumverbindungen, die vollständig den Sulfoniumverbindungen entsprechen. Dimethylselenid und Jodmethyl liefern z. B. das Trimethylselenoniumjodid $(CH_3)_3SeJ$. Durch Behandeln dieser Selenoniumjodide mit Silberoxyd erhält man die freien Selenoniumbasen[102]). Kompliziertere Verbindungen wurden durch Erwärmen von Selendioxyd mit Aluminiumchlorid und Anisol oder Phenetol erhalten[267a]), Trianisyl- bzw. Triphenetylselenoniumchloride, die mit Silberoxyd stark basische Hydroxyde liefern. Die Jodide sind wasserlösliche Öle, die Dichromate und Chlorplatinate in Wasser unlöslich.

Von besonderer Bedeutung sind die Selenverbindungen, welche vier verschiedene Radikale enthalten, also ein asymmetrisches Selenatom besitzen Pope und Neville[220]) gelang es, solche darzustellen und in optisch aktive Komponenten zu zerlegen. Sie bereiteten aus Jodmethyl und Natriumseleno-

phenolat das Phenylmethylselenid: $CH_3J + C_6H_5 \cdot SeNa \rightarrow C_6H_5 \cdot Se \cdot CH_3 + NaJ$. Diese Selenverbindung mit zwei ungleichen Alkylen ist ein gelbes, bei 200° siedendes Öl, das ungesättigten Charakter besitzt und unter anderem auch Bromessigsäure zu addieren vermag.

$$C_6H_5 \cdot Se \cdot CH_3 + Br \cdot CH_2 \cdot COOH \rightarrow {}^{CH_3}_{C_6H_5}{>}Se{<}^{Br}_{CH_2COOH}.$$

Dieses Methylphenylselenetinbromid ist der erste Vertreter asymmetrischer Verbindungen des vierwertigen Selens. Durch Behandeln mit d-bromkampfersulfosaurem Silber entsteht daraus das Methylphenylselenetin-d-bromkampfersulfonat, das durch fraktionierte Kristallisation aus absolutem Alkohol in zwei Salze verschiedener Löslichkeit zerlegt werden konnte. Das schwerer lösliche besaß den Schmelzpunkt 151° und das molekulare Drehungsvermögen $[M]_D = +209{,}6°$, während der Schmelzpunkt des andern 168° und $[M]_D = 330{,}8°$ war. Da das molekulare Drehungsvermögen des d-Bromkampfersulfosäureions $[M]_D = +270°$ ist, so ergibt sich das Drehungsvermögen für das d-Methylphenylselenetinion zu $[M]_D = +60{,}8°$, für das entsprechende l-Ion zu $[M]_D = -60{,}4°$, also in guter Übereinstimmung. Dieselben Forscher gewannen auch zwei optisch aktive Formen des entsprechenden Chloroplatinats mit den molekularen Drehungen (in Acetonlösung) $+55°$ und $-54{,}3°$.

Durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Acetylaceton erhielten Morgan und Drew[412]) neben Chloracetylaceton das Selenoacetylaceton ($C_5H_6O_2Se$) vom Schmelzpunkte 175° in gelben Tafeln, das sich in Benzol bimolekular löst und das sich mit sauren Sulfiten zu den weiter unten (S. 756) zu erörternden Selenodisulfonaten oder Monoselenotrithionaten umsetzt.

Ebenso wie das vierwertige Selen vermag auch das sechswertige Selen nicht mehr als drei Alkyl- und ähnliche Gruppen aufzunehmen. Beim Erhitzen von Methyljodid mit Selen erhält man z. B. das Trimethylselenoniumtrijodid $(CH_3)_3SeJ_3$. Es ist indessen nicht ausgeschlossen, daß hier ein Polyjodid des vierwertigen Selens $(CH_3)_3SeJ \cdot J_2$ vorliegt, in dem eine Molekel Jod ebenso wie z. B. im Kaliumtrijodid an das Jodion komplex gebunden ist. Echte Derivate des sechswertigen Selens liegen in den Selenonen vor, die den Sulfonen entsprechen. Das Diphenylselenon $(C_6H_5)_2SeO_2$ erhält man durch Oxydation des Diphenylselenoxyds $(C_6H_5)_2SeO$ mit Kaliumpermanganat als kristallinische Masse vom Schmelzpunkt 155°. Einige den Sulfonsäuren entsprechenden Selenonsäuren $R \cdot SeO_2OH$ hat Anschütz[400]) dargestellt.

Halogenverbindungen des Selens.

Mit den Halogenen bildet das Selen die Verbindungen SeF_4 (?), SeF_6, Se_2Cl_2, $SeCl_4$, Se_2Br_2 und $SeBr_4$, außerdem die Oxyhalogenide $SeOCl_2$ und $SeOBr_2$ und die gemischten Halogenide $SeCl_3Br$ und $SeClBr_3$. Jodide sind entgegen älteren Ansichten nicht bekannt.

Vom Schwefel unterscheidet sich das Selen dadurch, daß eine dem SCl_2 entsprechende Verbindung nicht existiert; Beckmanns Versuche, das Selendichlorid $SeCl_2$ aufzufinden, waren erfolglos. Ferner sind die Beständigkeitsverhältnisse der entsprechenden Verbindungen sehr verschieden. S_2Cl_2 kann unzersetzt destilliert werden, Se_2Cl_2 zerfällt dabei in Selen und $SeCl_4$. SCl_4

hingegen ist nur unterhalb 0^0 beständig, $SeCl_4$ kann unzersetzt sublimiert werden. Es zeigt sich also beim Selen eine stärkere Vorliebe zu den höherwertigen Verbindungen.

Fluoride.

Selentetrafluorid (?), SeF_4 will Lebeau[260, 274]) durch Einwirkung von Fluor auf Selen in Kupfergefäßen bei gewöhnlicher Temperatur erhalten haben. Es soll eine farblose, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit sein, die etwas über 100^0 siedet und bei -80^0 zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Es ist verdampfbar und sein Dampf färbt die Flamme blau. Mit Wasser zersetzt es sich unter Bildung von Fluorwasserstoff und seleniger Säure $3H_2O + SeF_4 \rightarrow H_2SeO_3 + 4HF$. Auf Glas wirkt es energisch ein; mit überschüssigem Fluor soll es nicht reagieren.

Es ist indessen wohl noch zweifelhaft, ob hier wirklich das Tetrafluorid vorliegt. Denn Prideaux[261]) und Ramsay[262]) haben gefunden, daß bei der Einwirkung von flüssigem Fluor auf Selen das Hexafluorid als sehr beständiges Gas entsteht, welches Glas nicht angreift und bei gewöhnlicher Temperatur keine Anzeichen eines Zerfalles in freies Fluor und Tetrafluorid zeigt. Lebeaus Selenfluorid dürfte aber wohl zu jenen noch unbekannten Produkten gehören, die schon Knox[44]) und später Prideaux erhalten hat.

Selenhexafluorid, SeF_6. Knox[44]) leitete Selendämpfe über erhitztes Bleifluorid, wodurch er in der Vorlage Kristalle erhielt, die unzersetzt flüchtig waren, sich in Fluorwasserstoff auflösten und durch Wasser zersetzt wurden. Moissan[209a]) erhielt bei der Einwirkung freien Fluors auf Selen ebenfalls feste Massen, die er als Fluorselenverbindungen ansprach. Genauer ist aber erst das von Prideaux[261]) hergestellte Selenhexafluorid SeF_6 untersucht worden, das sich bei -78^0 durch Behandlung von Selen mit Fluor als gasförmiger Körper bildet und dem Schwefelhexafluorid ähnlich ist. SeF_6 ist sehr beständig und greift Glas nicht an. Ramsay[262]) hat die Dichte des Gases gleich dem theoretischen Werte für SeF_6 gefunden. Die Sublimationstemperatur unter Atmosphärendruck ist -39^0, die kritische Temperatur $72{,}35^0$. Die Dampfdruckkurven von SF_6, SeF_6 und TeF_6 gleichen einander vollkommen. Von Lebeau[260]) wurde die Existenz des Hexafluorids bezweifelt, aber die von ihm ausgeführten Fraktionierungen der Einwirkungsprodukte von Fluor auf Selen und die Dampfdichtebestimmungen mit den Ergebnissen 6,65, 6,58 und 6,72 statt 6,59 bestätigen doch die früheren Befunde. Die weiteren bei diesen Untersuchungen von Lebeau aufgefundenen Fluorselenverbindungen sind noch nicht genügend untersucht. Sie zersetzen sich rasch über Quecksilber oder Glas und reagieren im Gegensatz zum Selenhexafluorid mit Wasser.

Chloride.

Diselendichlorid (Selenchlorür), Se_2Cl_2. Leitet man Chlorgas über Selen, so zerfließt dieses allmählich unter Selbsterwärmung und Bildung von Se_2Cl_2. Daneben entsteht aber schon festes Tetrachlorid $SeCl_4$, das man bei fortgesetzter Chlorzufuhr ausschließlich erhält. Zur Darstellung des reinen Se_2Cl_2 kondensiert Beckmann[291]) in einem U-Rohr über granuliertem, metallischen Selen unter Abkühlung mit Alkohol-Kohlendioxyd die berechnete

Menge Chlor, schmilzt dann das Rohr zu, erwärmt auf Zimmertemperatur und schließlich im Wasserbade auf 100°.

Das Selenchlorür läßt sich auch aus dem Tetrachlorid erhalten, wenn es mit der entsprechenden Menge Selen im geschlossenen Rohr erwärmt wird[76]). Als Reduktionsmittel kann auch Phosphortrichlorid dienen: $2\,SeCl_4 + 3\,PCl_3 \rightarrow Se_2Cl_2 + 3\,PCl_5$. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Selen, Antimonselenid, Phosphorselenid, Selendioxyd, Selenoxychlorid führt ebenfalls zu Se_2Cl_2. Lenher[426]) beobachtete die Entstehung von Se_2Cl_2 beim Erhitzen von $SeOCl_2$ mit Schwefel neben andern Produkten. Eine merkwürdige Darstellung ist von Heath und Semon[405]) angegeben, die 100 g Se in 300 g 30 proz. rauchender Schwefelsäure auflösten und dann unter Erwärmen am Rückflußkühler Chlorwasserstoff einleiteten; in 2 Stunden destillierten 130 g Se_2Cl_2 über, das allerdings noch gereinigt werden mußte.

Eine benzolische Lösung von Se_2Cl_2 erhält man[443]), indem man 200 g Se in einer 1-Literflasche mit 800 ccm Benzol übergießt und solange Chlor einleitet, bis die äquivalente Menge absorbiert ist; von unverändertem Selen wird abgegossen.

Nach Lenher und Kao[493]) scheidet sich bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine konzentrierte Lösung von Selendioxyd in konzentrierter Salzsäure rotes öliges Selenchlorür ab. Dasselbe Produkt erhält man auch durch Hinzufügen von Selen zu einer Lösung von Selendioxyd in konzentrierter Salzsäure. Auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von Selendioxyd in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff entsteht Se_2Cl_2.

Selenchlorür ist eine durchsichtige, braungelbe, dunkle, ölige Flüssigkeit, deren Geruch an den des Schwefelchlorürs erinnert. Nach Beckmann[291]) gab seine Lösung in Äthylenbromid bei der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung auf die Formel Se_2Cl_2 führende Werte; bei Lösungen mit mehr als 3 Proz. Se_2Cl_2 schied sich allerdings etwas rotes Selen ab.

Diselendichlorid ist schwerer als Wasser und zersetzt sich damit allmählich in Salzsäure, selenige Säure und freies, rotes Selen.

Durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von Se_2Cl_2 erhielten Strecker und Claus[458]) eine hellbraune, amorphe Masse von der Zusammensetzung Se_2NCl.

Selenchlorür läßt sich nur unvollkommen destillieren; bei ungefähr 100° bildet es orangefarbene Dämpfe, zerfällt dabei aber weitgehend in Selentetrachlorid und freies Selen, sodaß die Temperatur der siedenden Lösung ansteigt. Wegen dieser Zersetzung ist auch die Dichtebestimmung des Dampfes durch Chabrié[158]), die auf die Formel Se_2Cl_2 stimmte, wenig zuverlässig. Eine Zersetzung hat er nicht beobachtet.

Die Bildungswärme ist von Thomsen[127]) zu + 22150 cal bestimmt worden.

Se_2Cl_2 ist ein gutes Lösungsmittel für Selen, besonders in der Wärme. Beim Erkalten scheidet sich ein großer Teil des Selens wieder aus, und zwar in der metallischen Modifikation, die in CS_2 unlöslich ist.

Das Selenchlorür ist eine ungesättigte Verbindung (die man aber formal auch vom Selenoxychlorid $SeOCl_2$ durch Ersatz von O durch Se ableiten kann). Durch Chlorzufuhr gibt es $SeCl_4$, durch Addition von Brom $SeClBr_3$. Über die Einwirkung einer Auflösung von Selen in Chlor auf Sn-Au-Mischkristalle berichtet Tammann[404b]). Mit organischen Magnesiumverbindungen tritt es energisch in Reaktion und bildet z. B. mit Phenylmagnesiumbromid

das Phenyldiselenid, das durch Addition von Brom ein Tetrabromid zu liefern vermag:

$$Se_2Cl_2 + 2\,C_6H_5MgBr \rightarrow Se_2(C_6H_5)_2 + 2\,MgClBr,$$
$$Se_2(C_6H_5)_2 + 2\,Br_2 \rightarrow (C_6H_5)_2Se_2Br_4.$$

Bei der Einwirkung von Äthylen auf Se_2Cl_2 bildet sich u. a. die Verbindung $(ClC_2H_4)_2Se$, die dem chemischen Kampfstoff $(ClC_2H_4)_2S$, dem „Senfgas", weitgehend entspricht[443]).

Selentetrachlorid, $SeCl_4$, eine verhältnismäßig beständige Verbindung, entsteht durch Behandeln von Selen oder Selenchlorür mit zureichenden Mengen Chlor. Beckmann[330]) sublimierte das Produkt in einer Chloratmosphäre. Sehr reines $SeCl_4$ erhielt Wildish[420a]), indem er fein gepulvertes Selen durch trockenes Chlorgas fallen ließ. Weniger empfehlenswert ist die Behandlung von Selendioxyd mit PCl_5, wobei zuerst Verflüssigung infolge Bildung von Selenoxychlorid und Phosphoroxychlorid eintritt; dann setzen sich die Massen unter Erstarrung in $SeCl_4$ und P_2O_5 um:

$$3\,SeOCl_2 + 2\,POCl_3 \rightarrow 3\,SeCl_4 + P_2O_5.$$

An Stelle des Phosphoroxychlorides kann man in der zweiten Stufe auch Sulfurylchlorid anwenden.

Bemerkenswert ist, daß sich auch selenige Säure und Salzsäure teilweise zum Tetrachlorid umsetzen:

$$SeO_2 + 4\,HCl \rightleftarrows SeCl_4 + 2\,H_2O.$$

Allerdings liegt das Gleichgewicht sehr weit nach links hin. Bei Anwendung konzentrierter Salzsäure aber bilden sich genügende Mengen des mit Wasserdämpfen flüchtigen $SeCl_4$, sodaß beim Erhitzen erhebliche Verluste eintreten können, was analytisch von Bedeutung ist (Jul. Meyer[328]). Ebenfalls von analytischer Bedeutung ist die Bildung des Tetrachlorids aus Selensäure durch Reduktion mit konzentrierter Salzsäure:

$$H_2SeO_4 + 6\,HCl \rightarrow SeCl_4 + Cl_2 + 4\,H_2O.$$

Das entstandene Tetrachlorid setzt sich zum größten Teil mit Wasser zu seleniger Säure um. Die vorhandenen geringen $SeCl_4$-Mengen können jedoch bei höheren Temperaturen mit dem Wasserdampf entweichen. Die dadurch verursachte Störung des Gleichgewichtes wird durch Rückbildung neuer $SeCl_4$-Mengen aus der selenigen Säure und dem Chlorwasserstoff wieder ausgeglichen.

Lenher[420]) stellt Selentetrachlorid dar, indem er eine Aufschlämmung von Se in CCl_4 mit Chlor behandelt; zuerst geht Se_2Cl_2 in Lösung, aus der dann durch Einwirkung von mehr Cl_2 das in CCl_4 schwer lösliche $SeCl_4$ abgeschieden wird. Dieses Verfahren eignet sich besonders für solche Selenpräparate, die mit Stoffen verunreinigt sind, die sich in Tetrachlorkohlenstoff nicht lösen.

Das Selentetrachlorid bildet im reinen Zustande eine farblose, kristallinische Masse, die sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen verflüchtigt und an den kälteren Stellen in kleinen, weißen Kristallen wieder niederschlägt. Die Dampfdichte fanden Clausnizer[113]) bei 218° zu 3,922, Evans und Ramsay[134]), bei 180° zu 3,81, auf Luft gleich eins bezogen. Der für $SeCl_4$ berechnete

Wert ist 7,63. Es tritt also beim Verdampfen ein Zerfall ein, und zwar scheint sich die Molekelzahl zu verdoppeln, etwa nach der Gleichung

$$2\,SeCl_4 \rightarrow Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2.$$

Während nun Chabrié[282]) diese Dissoziationsgleichung bestätigen kann, beobachtete Ramsay[282a]) beim Sublimieren des $SeCl_4$ eine Abscheidung von Selen, dem aber Chabrié widerspricht. Demnach sind die Dissoziationsverhältnisse des Selentetrachlorids vorläufig noch nicht geklärt.

Beckmann und Platzmann[380]) haben das Molekulargewicht des $SeCl_4$ in geschmolzenem Schwefel durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung zu bestimmen versucht. Sie erhielten aber nur die halben berechneten Werte und führen dies darauf zurück, daß sich das Tetrachlorid mit dem Schwefel unter Bildung von Schwefelchloriden umsetzt, was auch höchst wahrscheinlich ist. In Schwefelkohlenstoff ist $SeCl_4$ unlöslich. In Eisessig löst es sich bei 60 bis 65° auf, und aus heißem Phosphoroxychlorid kann es leicht umkristallisiert und in glänzenden Würfeln erhalten werden. An feuchter Luft zerfließt es rasch, indem sich wohl hauptsächlich Selenoxychlorid und später selenige Säure bildet, die dann häufig in schönen hexagonalen Kristallen auskristallisiert. Flüssiges Wasser wirkt in gleicher Weise zersetzend ein. Schwefeldioxyd ist ohne Einwirkung, während Schwefelwasserstoff Chlorwasserstoff und Gemische von Schwefel und Selen liefert. Ammoniak setzt sich mit genügend verdünntem und abgekühltem Selentetrachlorid zu Selenstickstoff um, bei höheren Temperaturen aber entsteht elementares Selen und Stickstoff. Bemerkenswert ist das Bestreben des Tetrachlorids, mit andern Chloriden salzartige Anlagerungsprodukte zu bilden, wie z. B. $SeCl_4 \cdot 2\,PCl_5$, $SeCl_4 \cdot AuCl_3$ [141]), $SeCl_4 \cdot SbCl_5$ [64]). Chlorwasserstoffanlagerungsprodukte, wie H_2SeCl_6, sind bisher nicht aufgefunden worden, ebensowenig Salze dieser Säure, während die entsprechenden Bromverbindungen verhältnismäßig beständig sind. Bei der Einwirkung von $SeCl_4$ auf Benzylmagnesiumbromid entsteht Dibenzylselendichlorid[373]). Die Einwirkung von Selentetrachlorid auf β-Diketone und ähnliche organische Verbindungen hat Morgan[412, 430, 466, 484]) untersucht.

Die Bildungswärme des Selentetrachlorids beträgt 46156 cal. Da diejenige von Se_2Cl_2 zu 22150 cal gefunden worden ist, so ergibt sich, daß das Chlor in beiden Verbindungen unter Entwicklung nahezu derselben Wärmemenge aufgenommen wird. Es kommen auf ein Atom Chlor in Chlorür 11075, im Tetrachlorid 11539 cal. Diese Übereinstimmung deutet wiederum darauf hin, daß die vier Valenzen des vierwertigen Selens gleichwertig sind.

Bromide.

Diselendibromid (Selenbromür), Se_2Br_2 erhält man[35, 65]), wenn man Selen in gröberen Stücken mit der entsprechenden Menge Brom zusammenbringt und das Ganze sich selbst überläßt. Bei pulverisiertem Selen ist die Reaktion äußerst stürmisch und muß durch Schwefelkohlenstoff gemäßigt werden. Auch durch Behandeln von Selentetrabromid mit der entsprechenden Menge Selen läßt sich in der Wärme das Bromür darstellen.

Nach Lenher und Kao[493]) kann man das Selenbromür in entsprechender Weise wie das Chlorür darstellen, indem man eine konzentrierte Lösung von SeO_2 in konzentrierter Bromwasserstoffsäure mit Selen behandelt.

Selenbromür ist eine Flüssigkeit, die in größeren Mengen undurchsichtig und fast schwarz ist, in dünneren Schichten eine prachtvoll rubinrote Farbe

besitzt. Der Geruch ist unangenehm und erinnert an Chlorschwefel. Die Haut wird dauerhaft rotbraun gefärbt. Die Dichte des Se_2Br_2 bei 15^0 ist 3,604.

Die Beständigkeit des Bromürs ist geringer als die des Chlorürs. Schon bei gelindem Erhitzen entweicht ein orangefarbener Dampf, der neben Se_2Br_2 wohl auch freies Brom enthält. Bei höheren Temperaturen geht auch $SeBr_4$ fort und zuletzt Selen. Bei 225^0 bis 230 ist die Zersetzung ziemlich weitgehend.

An feuchter Luft bedeckt sich das Selenbromür mit einer Flüssigkeit, welche neben abgespaltenem Selen Bromwasserstoffsäure und selenige Säure enthält. In Wasser sinkt die Verbindung zu Boden und zersetzt sich langsam nach der Gleichung:

$$2\,Se_2Br_2 + 3\,H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + 4\,HBr + 3\,Se.$$

Bei genügender Verdünnung bleibt das Selen in schön roter, kolloidaler Form in Lösung.

Durch wässeriges Ammoniak und durch Alkalien wird Selenbromür ebenfalls nur langsam zersetzt, schneller durch Ammoniumsulfid. Durch Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf eine ätherische Lösung von Se_2Br_2 erhielten Strecker und Claus[458]) einen Stoff von der Zusammensetzung Se_2N_2Br. In Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Bromäthyl löst es sich ohne Zersetzung auf. In Jodäthyl hingegen bildet sich Bromäthyl und ein Gemisch von Selen und Jod, das früher häufig für Selenjodür gehalten worden ist. Mit absolutem Alkohol zerfällt das Bromür, indem Selentetrabromid in Lösung geht und Selen sich anfangs in Flocken abscheidet, um bald kristallinisch zu werden. Selenbromür ist ein gutes Lösungsmittel für Selen und vermag bis zu 22 Proz. davon aufzunehmen; beim Vermischen dieser Lösung mit Schwefelkohlenstoff wird es aber als zähe rote Masse abgeschieden. Das Bromür vermag sowohl Brom unter Bildung von Tetrabromid als auch Chlor unter Bildung eines Bromchlorids aufzunehmen:

$$Se_2Br_2 + 3\,Br_2 \rightarrow 2\,SeBr_4,$$
$$Se_2Br_2 + 3\,Cl_2 \rightarrow 2\,SeBrCl_3.$$

Bei der Einwirkung von Selenbromür auf Alkylmagnesiumverbindungen bilden sich organische Diselenidabkömmlinge[350]), z. B.:

$$Se_2Br_2 + 2\,C_2H_5MgBr \rightarrow (C_2H_5)_2Se_2 + 2\,MgBr_2.$$

Selentetrabromid, $SeBr_4$[35, 65]). Während Selentetrachlorid beständiger als das Chlorür ist, liegen bei den Bromiden die Verhältnisse umgekehrt, indem Selentetrabromid leicht Brom abspaltet und bei 70 bis 80^0 vollständig in Se_2Br_2 und Br_2 zerfällt. Man erhält Selentetrabromid durch Behandlung von Selen oder Selenbromür mit der entsprechenden Menge Brom. Bei Anwendung von amorphem Selen kann man die energische Reaktion durch Zusatz von CS_2, $CHCl_3$ oder C_2H_5Br mäßigen.

Das $SeBr_4$ scheidet sich als gelbes bis orangegelbes Pulver von kristallinischer Beschaffenheit ab. Es besitzt einen unangenehmen, an Schwefelchlorür erinnernden Geruch. Beim Erhitzen sublimiert ein Gemenge von Bromür und Bromid in schwarzen, glänzenden Blättchen neben etwas unverändertem Tetrabromid.

Mit Wasser zerfällt $SeBr_4$ in selenige Säure und Bromwasserstoffsäure

$$SeBr_4 + 3H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + 4HBr.$$

Hat das Tetrabromid aber einige Zeit an der Luft gelegen, so verliert es Brom und scheidet beim Lösen in Wasser elementares Selen ab, das bei genügender Verdünnung kolloidal in Lösung gehen kann. Diese Se-Abscheidung rührt von der Zersetzung des Bromürs her:

$$2Se_2Br_2 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HBr + 3Se.$$

In Salzsäure löst sich Selentetrabromid mit brauner Farbe, in Alkohol unter Zersetzung. Mit flüssigem SO_3 wird die Verbindung $SeBr_4 \cdot 2SO_3$ gebildet in Form von hellgelben, nadelförmigen Kristallen, die bei 75^0 erstarrt; mit Wasser wird dieser Stoff weitgehend zersetzt, beim Erhitzen unter vermindertem Druck entsteht unter Entweichen von SO_2 und Br_2 ein Sublimat der Verbindung $SeOBr_2 \cdot SO_3$ in gelben Kristallen.

$SeBr_4$ setzt sich mit flüssigem Ammoniak sehr stürmisch um. Bei der Einwirkung von NH_3 auf in CS_2 gelöstes $SeBr_4$ erhält man in besserer Ausbeute als aus $SeCl_4$ Selenstickstoff. Da sich bei dieser Reaktion Stickstoff entwickelt und Selen abgeschieden wird, so verläuft die Umsetzung nach Strecker und Claus[458]) nach der Gleichung:

$$3 SeBr_4 + 16 NH_3 = 2 SeN + Se + N_2 + 12 NH_4Br.$$

Selenbromwasserstoffsäure, H_2SeBr_6. Selentetrabromid vermag Bromwasserstoff unter Bildung einer Säure H_2SeBr_6 zu addieren. Man erhält diese Hexabromselensäure[304]), wenn man pulverförmiges Selen in starker Bromwasserstoffsäure (von der Dichte 1,45 oder mehr) suspendiert und nun etwas mehr als die berechnete Menge Brom hinzufügt; bei guter Kühlung scheiden sich nach einiger Zeit dunkelrote Kristalle der Säure ab. Im reinen Zustande lösen sich diese Kristalle klar in Wasser auf; gewöhnlich aber sind sie durch etwas Bromür verunreinigt, sodaß sich beim Auflösen in viel Wasser etwas Selen, häufig in kolloidaler Form abscheidet. Die von Gutbier und Engeroff[356]) angegebenen Gleichungen zur Erklärung der Selenabscheidung sind nicht zutreffend. Die Selenbromwasserstoffsäure ist leicht zersetzlich und hat ebenso wie das Tetrabromid große Neigung, Brom abzuspalten, weshalb sie nur schwierig in reinem Zustande zu erhalten ist. Die Hexabromselensäure ist der Hexabromtellursäure, der Hexabromplatinsäure usw. an die Seite zu stellen. Salze dieser Säure sind schon lange bekannt. Muthmann und Schäfer[165]) und Lenher[190]) haben Alkalisalze, Gutbier[356]) hat außerdem noch Salze organischer Basen dargestellt. Das Kaliumsalz K_2SeBr_6 ist mit dem entsprechenden Te-Salze isomorph. Das Ammoniumsalz $(NH_4)_2SeBr_6$ hat die Dichte 3,3266 und ist mit den entsprechenden Pt-, Pb- und Sn-Salzen isomorph[485]). Dieses und die anderen Salze sind dunkelrot gefärbt. Im reinen Zustande lösen sie sich klar in Wasser auf und scheiden auch auf Zusatz von wenig Säuren kein Selen ab. Auch diese Salze geben an der Luft leicht Brom ab, indem sie unter Bildung von Selenbromür zerfallen. Die zersetzten Produkte lösen sich in Wasser unter Bildung kolloidaler Selenlösungen oder unter Abscheidung von Selen auf.

Selentrichlorbromid, $SeCl_3Br$[134]) scheidet sich beim Einleiten von Chlor in eine Schwefelkohlenstofflösung von Selenbromür als gelbbrauner Niederschlag ab, der beim Erwärmen Brom abspaltet. Diese Verbindung

steht in ihren Eigenschaften zwischen dem Tetrachlorid und dem Tetrabromid.

Selenchlortribromid, $SeClBr_3$ [134]) entsteht in entsprechender Weise wie das vorige durch Zusatz von Brom zu einer Schwefelkohlenstofflösung von Selenchlor. Es ist ein orangegelbes, kristallinisches Pulver, das sich bei 200° weitgehend zersetzt.

Jodide.

Selen und Jod. Erwärmt man äquivalente Mengen von Selen und Jod zusammen oder verreibt man sie miteinander, so bildet sich eine schwarze Masse, die nach Trommsdorf das Jodür Se_2J_2 enthalten soll. Schneider [65]) hat eine ähnliche Masse durch Umsetzung von Selenbromür mit Jodäthyl erhalten; sie ist körnig-kristallinisch, schmilzt bei 68° bis 70° und verliert an der Luft allmählich Jod. Diese leichte Entziehbarkeit des Jods, die auch durch alle Lösungsmittel für Jod bewirkt wird, macht es schon sehr zweifelhaft, daß hier eine chemische Verbindung vorliegt. Andererseits zersetzt sich aber diese Selen-Jodmischung mit Wasser in derselben Weise wie das Chlorür und das Bromür, was vielleicht gegen ein Gemisch der beiden Elemente sprechen könnte. Aus den Erstarrungskurven des Systems Se-J geht jedoch hervor, daß eine Verbindung zwischen den beiden Bestandteilen sich aus den Schmelzen nicht abscheidet. Der eutektische Punkt liegt bei 58° und hat zufälligerweise beinahe die Zusammensetzung Se_2J_2, wie Pellini und Pedrina [283]) gefunden haben und Beckmann [330, 341]) bestätigte. Das Molekulargewicht des in der Schmelze gelösten Selens ergab sich kryoskopisch zu Se_2 (Olivari [289, 294])). Auch neuere Versuche von Faust [348]) über die Volumänderung, das spezifische Volumen und das elektrische Leitvermögen sprechen dagegen, daß es sich um Verbindungen zwischen Selen und Jod handelt. Zu demselben Schlusse führen auch die Versuche von Wright [372]), der den Dampfdruck von Se-J-Schmelzen bestimmte; es ergab sich, daß der Dampfdruck des Jods durch das Zusammenschmelzen mit Selen nicht vermindert wird, sodaß also weder eine Verbindung noch eine feste Lösung entsteht. Aus den Se-J-Schmelzen wird bei 80° das gesamte Jod durch einen Luftstrom ausgetrieben.

Oxyhalogenide.

Selenoxyfluoride. Eindeutig zusammengesetzte Selenoxyfluoride sind bisher nicht bekannt geworden. Lebeau [260]) nimmt ihre Existenz in den Produkten an, die Prideaux [261]) bei der Einwirkung von Fluor auf Selen erhalten hatte.

Selenoxychlorid, $SeOCl_2$ [45, 113, 152]) kann als das Chlorid der selenigen Säure $SeO(OH)_2$ betrachtet werden und ist dem Thionylchlorid $SOCl_2$ an die Seite zu stellen. Es wurde zuerst von Weber [45]) durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Selendioxyd dargestellt, indem er äquivalente Mengen beider Bestandteile im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzte und das Produkt mehrere Male destillierte: $SeO_2 + SeCl_4 \rightarrow 2SeOCl_2$. Lenher [413, 420]) führte diese Umsetzung unter Tetrachlorkohlenstoff aus und trennt das Oxychlorid von den andern Bestandteilen durch Destillation. Derselbe Forscher zersetzt auch $SeCl_4$ vorsichtig durch wenig Wasser: $SeCl_4 + H_2O \rightarrow SeOCl_2$

$+ 2HCl$. Diese Umsetzung läßt sich gut in Gegenwart von CCl_4 oder $CHCl_3$ oder von $SeOCl_2$ vornehmen. Ferner entzieht Lenher der Verbindung $H_2SeO_2Cl_2 = SeO_2 \cdot 2HCl$ durch Destillation mit P_2O_5 oder mit $CaCl_2$ Wasser: $H_2SeO_2Cl_2 \rightarrow SeOCl_2 + H_2O$.

Auch bei der Einwirkung von feuchter Luft auf $SeCl_4$, von PCl_5 oder $POCl_3$ auf SeO_2 und selbst von NaCl auf SeO_2 bildet sich das Selenoxychlorid:

$$2SeO_2 + 2NaCl \rightarrow SeOCl_2 + Na_2SeO_3.$$

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Selenoxychlorids sind von Lenher[426, 452]) eingehend untersucht worden. Es läßt sich durch Destillation unter vermindertem Druck und durch Ausfrieren reinigen und bildet dann eine schwach gelbliche, fast farblose Flüssigkeit; der Schmelzpunkt liegt bei 8,5°, der Siedepunkt bei 177,2°. Unter 16 mm Druck siedet es bei 76°. Sein spezifisches Gewicht ist bei 13° gleich 2,43. Der Brechungsindex bei 20° ist $n = 1{,}6516$. Ultraviolettes Licht von kürzerer Wellenlänge als 405 $\mu\mu$ wird völlig absorbiert. Die Dielektrizitätskonstante fand Wildish[420a]) für flüssiges $SeOCl_2$ sehr hoch, nämlich bei 20° zu $46{,}2 \pm 1$, bei 10° zu $51{,}00 \pm 0{,}5$ und für festes $SeOCl_2$ bei 0° zu $16{,}8 \pm 2$; er gibt an, daß die Leitfähigkeit des Selenoxychlorids ungefähr zehnmal kleiner ist als die von „Leitfähigkeitswasser", also wohl von der Größenordnung 10^{-7}. Danach scheint das von Lenher bei 28° zwischen Kohlenelektroden beobachtete Leitvermögen von etwa 10^{-3} durch Verunreinigungen verursacht zu sein.

Die Dampfdrucke zwischen 85° und 120° konnte Lenher[445]) durch eine Interpolationsformel wiedergeben. Bei nahezu normalem Druck (744 bis 745 mm Hg) fand er den Siedepunkt zu 177 bis 179°, doch tritt dabei schon Zersetzung nach verschiedenen Richtungen (unter Bildung von $SeCl_4$, Se_2Cl_2, Se, SeO_2, Cl_2) ein. Dementsprechend ergaben Dampfdichtebestimmungen bei höherer Temperatur ein zu niedriges Molekulargewicht.

Selenoxychlorid mischt sich unbegrenzt mit CCl_4, $CHCl_3$, CS_2 und Benzol, mit den gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist es nicht mischbar, während es sich mit den ungesättigten heftig vereinigt. Schwefel, Selen und Tellur lösen sich leicht darin auf, ebenso Brom und Jod. Die meisten Metalle werden unter Bildung von Metallchloriden und Selenchlorür aufgelöst. Auch gegen Salze ist das Oxychlorid außerordentlich reaktionsfähig. SO_3 löst sich darin zu einer dicken Flüssigkeit, die ein gutes Lösungsmittel für Al_2O_3, Cr_2O_3, für die Oxyde der seltenen Erden usw. darstellt. Merril[425]) will MoO_3 und WO_3 von einander durch $SeOCl_2$ trennen, da sich nur das MoO_3 darin auflöst. Auch mit organischen Verbindungen vermag Selenoxychlorid leicht in Umsetzung einzutreten. Bei der Einwirkung auf ungesättigte organische Stoffe[396]) entstehen Additionsverbindungen, während Alphylmagnesiumhaloide sauerstofffreie Produkte liefern.

Selendioxyd ist im Oxychlorid löslich und geht bei der Destillation unter Atmosphärendruck zum Teil mit über, nicht aber unter stark vermindertem Druck. Es kristallisiert aus dieser Lösung nicht in Nadeln, sondern in würfelähnlichen Kristallen. Von Wasser wird $SeOCl_2$ leicht zersetzt, des gleichen von Ammoniak, wobei sich neben SeO_2 auch freies Selen, Stickstoff und Chlorammonium bilden. Mit Thionylchlorid entsteht Selentetrachlorid, während Schwefeldioxyd entweicht. Mit Zinntetrachlorid bildet sich eine feste, kristallisierte Verbindung.

Technische Verwendungen des Selenoxychlorids werden von Lenher[420]), Wise[467]), Ray[469]) vorgeschlagen. $SeOCl_2$ läßt sich vielleicht zum Auflösen von Metallen, Metalloxyden, Metallchloriden, zum Vulkanisieren von Kautschuk, zur Darstellung organischer Verbindungen, als Zusatz zu Motorbetriebsstoffen zur Verhinderung des Schlagens der Motore verwenden. Als ein Hydrat des $SeOCl_2$, nämlich $SeOCl_2, H_2O$ läßt sich das Einwirkungsprodukt von HCl auf SeO_2 betrachten (s. S. 734).

Selenoxybromid, $SeOBr_2$, ein Bromid der selenigen Säure, bildet sich nach Schneider[65]) wahrscheinlich beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Selendioxyd und Selentetrabromid, da die entstandene braune Flüssigkeit beim Erkalten in langen Nadeln erstarrt. Bestätigt wird diese Annahme durch Versuche Glausers[349]), der Selenoxychlorid mit NaBr zusammen destillierte und das braune Destillationsprodukt untersuchte. Er erhielt denselben Stoff beim Zusammenbringen äquivalenter Mengen SeO_2 und $SeBr_4$.

Lenher[452]) mischt trockenes, frisch sublimiertes SeO_2 mit der berechneten Menge umgeschmolzenen und pulverisierten Selens und fügt die erforderliche Menge Brom hinzu. Man erhält das Selenoxybromid so als rötlich-gelbe Masse, die bei 41,5^0 bis 41,7^0 schmilzt und unter 740 mm Druck bei 217^0 unter Zersetzung siedet. Ihre Dichte ist bei 50^0 gleich 3,38. Das elektrische Leitvermögen zwischen 45^0 und 50^0 zwischen Platinelektroden beträgt $6 \cdot 10^{-5}$. Das $SeOBr_2$ ist leicht zersetzlich und läßt sich daher auch nicht durch Destillation unter vermindertem Druck reinigen. Durch Wasser wird es leicht hydrolysiert. In CS_2, CCl_4, $C_2H_2Cl_4$, Benzol, Toluol und ähnlichen Stoffen löst es sich unverändert auf. Die chemischen Eigenschaften des Selenoxybromids sind nach Lenher denen des Selenoxychlorids sehr ähnlich. Es löst Schwefel, Selen, Tellur und Jod auf, reagiert heftig mit farblosem Phosphor und ebenso mit vielen Metallen. Als Hydrat von $SeOBr_2$ ist die Additionsverbindung von HBr an SeO_2 zu betrachten. S. S. 734.

Cyanide und Rhodanide.

Selenocyan, $(SeCN)_2$ oder **Selencyanür, $Se_2(CN)_2$.** Bei der Einwirkung von Cyanwasserstoff auf Selendioxyd in Gegenwart von Essigsäureanhydrid erhielt Hinsberg[159]) gelbliche Kristalle, die er als Selencyanür betrachtete und die dem Selenchlorür Se_2Cl_2 und dem Selenbromür Se_2Br_2 an die Seite zu stellen wären. Ob sie mit dem Selenocyan $(SeCN)_2$ von Birckenbach und Kellermann[500]) identisch sind, steht noch dahin. Das Selenocyan wurde erhalten, indem auf Silberselenocyanid unterhalb 10^0 unzureichende Mengen einer ätherischen Jodlösung einwirkten:

$$2\ AgSeCN + 2\ J = 2\ AgJ + (SeCN)_2.$$

Aus der gelben Lösung wurde beim Vertreiben des Äthers im Vakuum ein gelbes, kristallinisches Pulver erhalten, das sehr zersetzlich war und sich an der Luft nach einigen Stunden infolge von Selenabscheidung rot färbt. Der Stoff besitzt typische Halogeneigenschaften und färbt z. B. blaues Lackmuspapier rot. Mit Wasser hydrolysiert er, worauf bald Selenabscheidung eintritt. In Eisessig ist das Selenocyan einige Stunden haltbar. Aus Jodkalium wird Jod freigemacht. In einer Lösung von Kaliumcyanid in Methylalkohol ist es unzersetzt haltbar. Das Molekulargewicht ließ sich

auf kryoskopischem Wege in Benzol zu 198,0 bis 203,2, in Eisessig zu 178 bestimmen, während sich 210 berechnet.

Das Selenocyan entspricht weitgehend dem Rhodan $(SCN)_2$, scheint nur erheblich unbeständiger zu sein.

Selencyanid, $Se(CN)_2$. Während zwischen Selen und den Halogenen Verbindungen vom Typus SeX_2 nicht aufzutreten vermögen, scheint die Existenz des Selencyanids $Se(CN)_2$, das dem Schwefelcyanid $S(CN)_2$ an die Seite zu stellen ist, festzustehen. Diese Verbindung[32, 145]) entsteht bei der Einwirkung von Jodcyan auf Selenocyansilber

$$JCN + AgSeCN \rightarrow Se(CN)_2 + AgJ.$$

Auch bei der Umsetzung von Selenbromür in Schwefelkohlenstofflösung mit Silbercyanid scheint sie sich zu bilden. Das Cyanid hat große Neigung, in das Dicyantriselenid $(CN)_2Se_3$ überzugehen. Dies geschieht schon beim Erhitzen im Vakuum auf 108° oder beim Behandeln mit kaltem Wasser, wobei sich aber auch noch Ammoniumselenocyanid, selenige Säure und Cyanwasserstoff bilden. Durch kochendes Wasser entstehen selenige Säure, Cyanwasserstoff und Selen. Die Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich, weniger leicht in Schwefelkohlenstoff und in kaltem Choroform.

Dicyantriselenid, $(CN)_2Se_3$, entsteht nach Verneuil[139]) durch Behandeln einer 10 proz. Selenocyankaliumlösung mit Chlor oder noch besser nach Muthmann und Schroeder[205]) mit Stickstoffdioxyd. Zu diesem Zwecke wird das Selenocyankalium in einer flachen Glasschale ausgebreitet, mit ungefähr der Hälfte bis einem Drittel seines Gewichtes an Wasser versetzt, und auf dieses breiartige Gemenge unter stetigem Umrühren Stickstoffdioxyd geleitet. Die Masse färbt sich zuerst unter Bildung der Verbindung $(CN)_3Se_4K$ rot, um dann unter bedeutender Volumvermehrung gelb zu werden. Gegen die Mitte der Reaktion gibt man etwas rauchende Salpetersäure hinzu, wodurch starkes Aufschäumen verursacht wird; dabei entweicht fortwährend Blausäure und Cyan, und es muß gut gekühlt werden. Das Reaktionsprodukt wird rasch abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, auf Ton über Schwefelsäure getrocknet und mit heißem Benzol extrahiert.

Man erhält so das Dicyantriselenid in gelben Blättchen oder in prismatischen, sternförmig verwachsenen Nadeln, die unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nikols lebhafte Interferenzfarben aufweisen, bei 132° zu einer dunkelgelben Flüssigkeit schmelzen und sich bei 148,5° unter Selenabscheidung zersetzen. Beim Sublimieren tritt geringe Zersetzung und Bildung von Selendioxyd ein. In Wasser ist das Dicyantriselenid als solches vollkommen unlöslich, zersetzt sich aber allmählich damit unter Bildung von seleniger Säure und Abscheidung von Selen. Die besten Lösungsmittel sind heißes Benzol und Chloroform. Schwefelkohlenstoff löst ebenfalls etwas davon auf. Das Molekulargewicht bestimmten Muthmann und Schroeder[205]) nach dem Siedeverfahren in Benzol zu 289 und 282,6 (berechnet 289).

Die Konstitution des Dicyantriselenids ist noch völlig in Dunkel gehüllt, zumal diese Verbindung mehrere merkwürdige Umsetzungen zeigt, deren Wesen auch noch unklar ist.

Wird das Dicyantriselenid mit Alkohol oder mit Äther gekocht, so bildet sich nach Verneuil unter Abscheidung von Selen die Verbindung $(CN)_3Se_3 \cdot NH_4$, das Perselencyanammonium. Das entsprechende Kalium-

salz entsteht allmählich in einer alkoholischen Lösung äquivalenter Mengen von Dicyantriselenid und Selenocyankalium. Hierbei bildet sich zuerst die Verbindung $(CN)_3Se_4K$, die jedoch in alkoholischer Lösung unbeständig ist. Diese Verbindung, die man vielleicht als Doppelverbindung $KSeCN \cdot (CN)_2Se_3$ auffassen kann, tritt auch bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Selenocyankalium auf, zersetzt sich indessen sehr bald zum Dicyantriselenid. Jod wirkt auf Selenocyankalium nur unter Bildung des roten Doppelsalzes $KSeCN \cdot (CN)_2Se_3$ ein. Zur Darstellung gießt man eine Lösung von 93 Teilen Jod und 120 Teilen Kaliumjodid in 100 Teilen Wasser in eine 10 proz. Lösung von KSeCN. Nach dem Filtrieren scheiden sich prachtvoll rubinrote Kristalle von $KSeCN \cdot (CN)_2Se_3$ aus, die sehr zersetzlich sind, nach Blausäure und Selenwasserstoff riechen und beim Erwärmen Cyan abspalten.

Das Dicyantriselenid wirkt energisch auf organische Verbindungen ein, z. B. auf Acetessigester und auf Aceton. Die bisher nicht aufgeklärten Umsetzungen scheinen recht verwickelter Natur zu sein.

Selenocyanwasserstoffsäure, NCSeH[34, 47, 122, 146, 246]) entspricht in ihrem chemischen Verhalten vollständig der Rhodanwasserstoffsäure NCSH. Man kann eine verdünnte Lösung der Selenocyanwasserstoffsäure gewinnen wenn man das Bleisalz $Pb(SeCN)_2$ in Gegenwart von viel Wasser mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Bleisulfid abfiltriert. Die verdünnte Lösung kann bis zum Kochen erhitzt werden. Beim Konzentrieren jedoch zerfällt die freie Säure unter Abscheidung von Selen, während sich Cyanwasserstoff bildet. Die wässerige Lösung der Selenocyanwasserstoffsäure reagiert sauer und vermag basische Hydroxyde und Carbonate unter Bildung der entsprechenden Selenocyanide zu neutralisieren:

$$Zn(OH_2) + 2NCSeH \rightarrow Zn(SeCN)_2 + 2H_2O.$$

Die Selenocyanide entsprechen weitgehend den Rhodaniden. So sind die Alkalisalze beider Säuren in Wasser leicht löslich und ihre wässerigen Lösungen reagieren infolge Hydrolyse alkalisch. Die Alkaliselenocyanide entstehen durch Kochen der Alkalicyanide mit Selen, ein Verfahren, durch welches man das Selen aus dem Bleikammerschlamm entfernen kann: $KCN + Se \rightarrow KSeCN$. Reines Kaliumselenocyanid erhält man nach Birckenbach und Kellermann[500]) durch Kochen von Selen mit KCN in absolutem Alkohol. Vgl. hier auch die Zersetzungsspannungen des KSeCN in Wasser und in Alkohol. Sie bilden mit den Selenocyaniden der Schwermetalle Doppel- und Komplexsalze, lagern sich aber auch an Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Rhodanide an. Die Selenocyanide des Bleis, Silbers, Kupfers, Quecksilbers sind in Wasser sehr schwer löslich.

Die Selenocyanwasserstoffsäure vermag auch organische Ester zu bilden. So entsteht z. B. aus Methyljodid und Selenocyankalium der Methylester $NCSe \cdot CH_3$, ein leicht bewegliches, durchdringend riechendes Öl, das bei 158° siedet. Die isomeren Selenosenföle, z. B. $SeCN \cdot CH_3$, scheinen bisher nicht bekannt zu sein. Auch an Stelle von Halogenatomen läßt sich der Selenocyanrest in organische Verbindungen einführen, man erhält z. B. durch Einwirkung von Selenocyankalium auf chlorpropionsaures Äthyl den Selenocyanpropionsäureäthylester, ein Öl von scheußlichem Geruche und brennendem Geschmacke, das im Munde Anschwellungen hervorruft und dessen rotbraune Farbe wohl auf Verunreinigungen durch abgeschiedenes Selen zurückzuführen ist.

Selenocyanursäure, $(NCSeH)_3$ [146]) hat sich bisher nicht durch Polymerisation der monomolekularen Selenocyanwasserstoffsäure gewinnen lassen, entsteht aber durch Einwirkung von Cyanurchlorid $(NCCl)_3$ auf Natriumhydroselenid:

$$3NaSeH + (NCCl)_3 \rightarrow (NCSeH)_3 + 3NaCl$$

und wird als rötliche amorphe Masse beschrieben. Der dazu gehörige und aus dem Silbersalz gewonnene Methylester $(NCSe \cdot CH_3)_3$ wird als gelber Stoff vom Schmelzpunkt 174° beschrieben.

Sauerstoffverbindungen und Säuren des Selens.

Zwischen Selen und Sauerstoff ist mit Sicherheit nur eine einzige Verbindung bekannt, das Selendioxyd, während das von Berzelius vermutete Monoxyd SeO sich bisher nicht hat darstellen oder nachweisen lassen. Die Existenz des Selentrioxyds ist ebenfalls noch sehr zweifelhaft und für das Auftreten einer einmal [390]) beobachteten Verbindung Se_3O_4 fehlen noch alle Beweise.

Selendioxyd, SeO_2 bildet sich, wenn Selen in einem Sauerstoffstrome stark erhitzt wird, indem es sich darin schließlich entzündet und mit einer am Grunde weißen, im Kern aber kornblumenblauen Flamme von geringer Leuchtkraft verbrennt, wobei sich das Verbrennungsprodukt als weiße, kristallinische Masse abscheidet. Auch in freier Luft kann Selen bei genügend starkem Erkitzen verbrennen, jedoch nur unvollständig. Nach den Beobachtungen von Jul. Meyer und Jannek [324]) wird die Verbrennung durch Spuren von Stickoxyden stark beschleunigt. Zur Darstellung größerer Mengen reinsten Selendioxyds erhitzt Jul. Meyer [432]) 60 bis 75 g Selen in einem größeren Porzellanschiffchen, das im vorderen Teile eines Rohres aus schwer schmelzbarem Glase von 4 bis 5 cm Weite und 50 bis 70 cm Länge liegt. Durch das Rohr wird über das zum Schmelzen erhitzte Selen aus einer Sauerstoffflasche ein sehr kräftiger Strom von O_2 geleitet, der zuvor durch rauchende Salpetersäure gegangen ist. Bei genügender Stärke des Gasstromes verbrennt das Selen mit langer blauer Flamme zu farblosem SeO_2, während die Verunreinigungen im Schiffchen zurückbleiben. Bei Abwesenheit von Stickoxyden ist das entstehende Dioxyd meistens durch etwas Selen rötlich gefärbt. Durch weiteres Umsublimieren im O_2-Strome erhält man das SeO_2 vollständig trocken und rein.

Wie es scheint, wird die Oxydation des Selens durch Katalysatoren stark beeinflußt, und zwar beschleunigen saure Medien, wozu auch die Stickoxyde zu zählen sind, die vollständige Verbrennung, während alkalische Stoffe, und dazu dürften auch die Wandungen von Glasröhren usw. zu zählen sein, die Oxydation erschweren und unvollständig machen.

Weniger empfehlenswert ist die Oxydation des Selens zu seleniger Säure, die dann durch Erhitzen entwässert und zur Reinigung umsublimiert wird.

Das Selendioxyd sublimiert in farblosen, langen, vierseitigen Nadeln von eigentümlichem Glanze. Bei rascher Abkühlung des Dioxyddampfes erhält man eine dichte, verfilzte, weiße, lockere Kristallschicht. Die Dichte des SeO_2 ist nach Clausnizer [110]) bei 15,7° gleich 3,9538, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Unter Druck erhitzt, kann das Dioxyd nach Chabrié[158]) bei ungefähr 340° zum Schmelzen gebracht werden und erstarrt dann zu einer weißen, harten Masse von kristalliner Struktur.

Der Dampf von SeO_2 besitzt merkwürdigerweise eine intensiv gelbe Farbe, mit einem Stich ins Grünliche und hat einen stechenden Geruch. Jul. Meyer und Jannek[324]) haben die Dampfdruckkurve mittels eines Hartglas-Spiralmanometers gemessen.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
20°	0 mm	109°	22,0 mm	232°	67,8 mm
70°	12,5 „	124°	25,5 „	260°	112,7 „
72°	14,5 „	181°	39,0 „	299°	450,6 „
84°	17,5 „	199°	40,6 „	311°	610,9 „
94°	20,2 „	210°	54,0 „	320°	849

Bei ungefähr 315° erreicht also der Sublimationsdruck den Atmosphärendruck.

Die Bildungswärme des Selendioxyds ist je nach der verwendeten Selenmodifikation verschieden und am geringsten bei der Verbrennung der energieärmsten, also der beständigsten Form, des grauen, kristallinischen Selens.

Se (glasig) $+ O_2 \rightarrow SeO_2 +$ 57079 cal Thomsen[127])
(amorph) 57250 „ Petersen[161])
(monoklin) 56200 „ „
(grau) 55820 „ „

Wie man sieht, fallen die beiden ersten Werte fast zusammen, was wiederum dafür spricht, daß glasiges Selen und rotes, amorphes Selen identisch sind. Zugleich zeigt dieser größte Wert der Bildungswärme, daß das amorphe Selen die unbeständigste Modifikation ist.

Über die Molekulargröße des Selendioxyds ist bisher wenig bekannt. Aus der Dampfdichte berechnet Mitscherlich das Molekulargewicht 124, während sich für SeO_2 111 berechnet. Vernon[162]) schließt aus Siedepunktsregelmäßigkeiten auf die Formel $(SeO_2)_4$. Prideaux und Green[486]) bestimmen das Molekulargewicht des SeO_2 in Alkohol zu 117,5.

Der Geschmack des Selendioxyds ist rein sauer, dann brennend. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an, um selenige Säure H_2SeO_3 zu bilden. Es löst sich leicht in Wasser, die Löslichkeit zwischen $-3°$ und $+36°$ wird nach Étard[151]) durch die Formel $(45{,}0 + 0{,}769\,t)$ g SeO_2 in 100 g Lösung wiedergegeben.

Nach Hantzsch[269]) löst sich SeO_2 in absoluter Schwefelsäure auf und verursacht eine normale Schmelzpunktserniedrigung, so daß es wohl als SeO_2 oder als einfache Additionsverbindung in Lösung geht.

Selendioxyd ist ein ziemlich leicht zersetzlicher Stoff, der seinen Sauerstoff nicht sehr festhält. Schon unter dem reduzierenden Einflusse des Staubes beginnt häufig Rotfärbung infolge Selenabscheidung. Denselben Vorgang kann man auch bei der Sublimation beobachten, die man deshalb auch über MnO_2 vornimmt[204]). Licht und Wärme scheinen ohne Einfluß zu sein. Ob die gelbgrüne Farbe des SeO_2-Dampfes mit einer Dissoziation in O_2 und gelbgrünen Se-Dampf im Zusammenhange steht, ist bisher nicht entschieden, aber nicht unwahrscheinlich. An leicht oxydierbare Stoffe, wie S, P, C, H,

Metalle gibt das Dioxyd seinen Sauerstoff beim Erwärmen leicht ab. Krafft und Steiner[212]) erhitzten in einem mit CO_2 gefüllten Rohre SeO_2 mit S unter Druck. Es schied sich infolge des Austausches der Metalloide schwarzes, metallisches Se ab und beim Erkalten kondensierte sich Schwefeldioxyd. Schwefelwasserstoff wird unter Abscheidung eines S-Se-Gemenges oxydiert. In einem SO_2-Strom[136]) kann man SeO_2 bei vollständiger Trockenheit sublimieren, ohne daß Reduktion eintritt. Wahrscheinlich erfolgt die Reduktion des Selendioxyds bei Abwesenheit katalytisch beschleunigend wirkender Stoffe, zu denen auch Wasser zu zählen ist, außerordentlich langsam. Aus alledem geht hervor, daß SeO_2 im Gegensatz zu dem ihm nahe verwandten Schwefeldioxyd stark oxydierend wirkt.

In Schwefelsäure löst sich SeO_2 leicht auf und gibt dann selbst noch in sehr großen Verdünnungen mit Kodein eine deutliche Färbung. Auch in Selensäure vermag es sich beim Erwärmen in erheblicher Menge zu lösen um beim Erkalten größtenteils wieder auszukristallisieren. Bei dieser Auflösung bildet sich nicht[150]) eine der Dithionsäure entsprechende Säure $H_2Se_2O_6$. Bei der Destillation mit Chloriden bildet sich Selenoxychlorid: $2SeO_2 + 2NaCl \rightarrow Na_2SeO_3 + SeOCl_2$.

Ammoniak wird zu Stickstoff oxydiert, während Selen zurückbleibt[76]). Eine gut gekühlte Lösung von SeO_2 in Alkohol liefert beim Einleiten von trockenem NH_3 das Äthylammoniumselenit $SeO(ONH_4)(OC_2H_5)$[201]). Durch Phosphorwasserstoff wird ein hellgelber Niederschlag gebildet, der Phosphor und Selen enthält und daneben auch noch Äthylselenid[163]). Bei der Einwirkung von Thionylchlorid auf SeO_2 bildet sich $SeCl_4$[271]), während SO_2 entweicht. Mit Sulfurylchlorid erfolgt keine Umsetzung.

In Alkohol ist es leicht löslich und kann aus absolutem Alkohol beim Verdunsten in Form von großen, quadratischen, durchsichtigen Tafeln der äthylselenigen Säure $SeO(OH)(OC_2H_5)$ erhalten werden, die mit Alkoholdämpfen flüchtig ist. Nach Hinsberg[159]) verbrennt daher selendioxydhaltiger Alkohol mit der charakteristischen kornblumenblauen Selenflamme. In i-Amylalkohol löst sich SeO_2 ebenfalls auf[374]), um dann nach einigen Tagen als rotes Selen auszufallen.

Trockenes Selendioxyd vermag nach Ditte[105]) Chlorwasserstoff unter starkem Erwärmen zu absorbieren. Es bildet sich dabei eine schwachgelbliche Flüssigkeit, welche die Verbindung $SeO_2 \cdot 2HCl = H_2SeO_2Cl_2$ enthält. Diese ist nur unterhalb 26^0 beständig und spaltet darüber Chlorwasserstoff ab. Läßt man Chlorwasserstoff längere Zeit bei noch tieferen Temperaturen einwirken, so bildet sich eine feste, gelbe, kristallinische Masse von der Zusammensetzung $SeO_2 \cdot 4HCl$, die ebenfalls sehr leicht HCl abspaltet. Bei 106^0 ist der Dissoziationsdruck dieser Verbindung gleich einer Atmosphäre. In Wasser sind beide Verbindungen leicht löslich. Ebenso wie HCl wirkt auch HBr auf SeO_2 ein. Bei guter Kühlung erhält man die Verbindung $SeO_2 \cdot 4HBr$, deren Dissoziationsdruck erst bei 55^0 merklich zu werden beginnt. Bei höheren Temperaturen zersetzt sich der ganze Komplex in Se, Br, H_2O, HBr und SeO_2. Bei -5^0 soll eine Verbindung $SeO_2 \cdot 5HBr$ entstehen. Vgl. hierzu Lenher u. Muehlberger[501]).

Auch mit Cyanwasserstoff und mit Fluorwasserstoff vermag sich Selendioxyd zu vereinigen[105]). Bei der Einwirkung wasserfreier Blausäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid auf SeO_2 entsteht, wie es scheint, nur Selencyanür, und zwar in Form gelblicher Kristalle[159]).

Das Selendioxyd hat ein gewisses Bestreben, wie mit HCl und HBr auch mit anderen Verbindungen wohlcharakterisierte Additionsprodukte zu liefern. So hat man Chloride von Tetramethyl- und Tetraäthylammonium an SeO_2 anlagern können[286]) und ist zu Salzen der Verbindung $H_2SeO_2Cl_2$ gekommen, von der schon Muthmann und Schäfer[165]) Salze dargestellt hatten. Titandioxyd bildet mit Selendioxyd die Verbindungen $TiO_2 \cdot SeO_2 \cdot H_2O$ und $2TiO_2 \cdot SeO_2 \cdot H_2O$[347]). Metzner[189]) hat SeO_2 in rauchender Schwefelsäure gelöst und beim Abkühlen die Verbindung $SeO_2 \cdot SO_3$ erhalten, deren Bildungswärme er zu $SeO_2 + SO_3 = SeO_2 \cdot SO_3$ flüssig $+ 4300$ cal berechnet. Prandtl[252]) stellte komplexe Salze aus Vanadinsäure und SeO_2 und aus Molybdänsäure und SeO_2 dar, die wohl zu den Heteropolysäuren zu zählen sind. Eine Selendioxydoxalsäure[385]) $SeO_2 \cdot 2(COOH)_2$ harrt noch der näheren Untersuchung. Ebenso ungeklärt sind noch die Anlagerungsprodukte aus SeO_2 und Piperidin[305, 323]).

Durch organische Stoffe wird Selendioxyd ebenfalls leicht reduziert, häufig sogar bis zum Selenwasserstoff und bis zu scheußlich stinkenden organischen Selenverbindungen. Mit peri-Naphthylendiamin ergibt SeO_2 peri-Naphthoselendiazole, bei denen die vier Valenzen des Se-Atoms mit Stickstoffatomen verbunden sind[394]).

Selenige Säure, H_2SeO_3.

Das Selendioxyd ist das Anhydrid der selenigen Säure, in die es beim Auflösen in Wasser übergeht. Zur Darstellung der selenigen Säure löst man gepulvertes Selen in einer Porzellanschale in verdünnter Salpetersäure auf und dampft unter Umrühren auf dem Wasserbade ein, wobei reichlich Stickoxyde unter Aufschäumen entweichen. Bei genügender Konzentration scheiden sich lange Kristallnadeln von H_2SeO_3 ab, die noch durch Mutterlauge verunreinigt sind und infolge ihrer leichten Wasserabgabe etwas SeO_2 enthalten; außerdem scheinen sie etwas Selensäure zu enthalten, die durch Ausfällung als $BaSeO_4$ entfernt werden kann[70]).

Nach Clausnizer[110]) erhält man nach dem Eindampfen der Lösungen bis zur Sirupdicke beim langsamen Erkalten große Kristalle von seleniger Säure mit wenig Mutterlauge. Michaelis[76]) konzentriert die Lösung über konzentrierter Schwefelsäure bis zur Kristallisation. Chabrié[158]) erwärmte SeO_2 in feuchtem Benzol und kühlte dann ab, während Hinsberg[159]) dazu wasserhaltige Essigsäure benutzte. Auch beim Behandeln von Selentetrachlorid mit wenig Wasser bilden sich die Kristalle der selenigen Säure.

Die Kristalle sind denen des Salpeters ähnlich und werden bei rascher Abkühlung klein und körnig erhalten. Nach Michaelis sind es bei guter Ausbildung hexagonale Prismen.

Das spezifische Gewicht der kristallisierten selenigen Säure ist nach Clausnizer[110]) 3,0066 bei 15,3°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur.

Die selenige Säure zerfällt leicht in Wasser und Selendioxyd. Daher verwittert sie rasch an trockener Luft ebenso wie beim Erhitzen, wobei schließlich SeO_2 übrig bleibt, das dann fortsublimiert. An feuchter Luft dagegen zieht die selenige Säure Wasser an und hat Neigung zum Zerfließen. Die

Tension der Kristalle ist von Jul. Meyer und Jannek[324]) und später von Manchot und Ortner[439]) gemessen worden. Diese erhielten etwas höhere Werte. Neuere Bestimmungen im Tensimeter von Jul. Meyer führten zu folgenden Ergebnissen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
21⁰	1,0 mm Hg	62⁰	25,2 mm Hg
24⁰	1,6	72,4⁰	42,6
32⁰	3,2	75⁰	49,6
41⁰	5,9	80⁰	59,8
43⁰	7,5	91,2⁰	96,4
45⁰	8,1	105⁰	149,4
48⁰	10,8	111,0⁰	183,9
49⁰	11,6		

Bei höherer Temperatur kann die Tension des Selendioxyds, die bei 109⁰ schon 22,0 mm Hg beträgt, nicht mehr vernachlässigt werden, sodaß sich der Dampfdruck der selenigen Säure aus dem Partialdruck des Selendioxyds und des Wasserdampfes zusammensetzt.

Wässerige Lösung. Selenige Säure löst sich in Wasser sehr leicht auf. Über das spezifische Gewicht dieser Lösungen ist bisher nichts Genaueres bekannt. Oechsner de Coninck[245]) hat lediglich die Dichteabnahme zweier Lösungen höherer Konzentration beim Verdünnen mit steigenden Mengen Wasser gemessen:

Ausgangslösung:	$D_{18} = 1{,}4386$	$D_{15,8} = 1{,}4608$
+ 0,5 Vol. Wasser	$D_{18} = 1{,}2337$	$D_{17,5} = 1{,}3191$
1	$D_{12,7} = 1{,}2337$	$D_{13} = 1{,}2515$
1,5	$D_{17,6} = 1{,}2045$	$D_{17,2} = 1{,}2074$
2	$D_{14} = 1{,}1984$	$D_{17} = 1{,}1992$
2,5	$D_{17} = 1{,}1712$	$D_{16,5} = 1{,}1793$
3	$D_{19,2} = 1{,}1600$	$D_{14,2} = 1{,}1688$

Die Erstarrungspunkte — Gefrierpunkte und Löslichkeit — wässeriger Lösungen von seleniger Säure haben Manchot und Ortner[439]) bestimmt.

% SeO_2	Temperatur	% SeO_2	Temperatur
0,99	— 0,2⁰	53,60	—20,0⁰
4,88	— 1,1⁰	57,00	—23,0⁰
21,83	— 5,0⁰	58,00	—21,0⁰
33,00	— 8,2⁰	61,60	—12,5⁰
37,64	— 9,9⁰	63,40	— 7,0⁰
40,65	—11,3⁰	68,32	+ 7,0⁰
44,00	—13,0⁰	72,52	+22,0⁰
47,03	—14,9⁰	77,50	+42,0⁰
49,10	—16,5⁰	82,50	+65,0⁰

Aus der Form der Erstarrungskurve geht hervor, daß nur ein einziger eutektischer Punkt bei —23⁰ und 57 Proz. SeO_2 auftritt. Ferner zeigt sich neben Eis als Bodenkörper nur noch feste $SeO_2 \cdot H_2O$. Im Gegensatz zum Schwefeldioxyd, das mehrere feste Hydrate zu bilden vermag, liefert also das Selenoxyd nur das Monohydrat H_2SeO_3.

Durch Bestimmung der Gefrierpunkte verdünnter Lösungen seleniger Säure haben Rosenheim und Krause[429]) (vgl. auch Manchot[439]) das Molekulargewicht in der Lösung ermittelt:

g H_2SeO_3/100 g H_2O	Gefrierpunkt	Molekulargewicht
0,5810	— 0,09⁰	112,7
1,8040	— 0,30⁰	113
3,0900	— 0,52⁰	113
4,6560	— 0,78⁰	113,3
7,4480	— 1,17⁰	121
10,5110	— 1,63⁰	122,5

Das theoretische Molekulargewicht von H_2SeO_3 ist 129,2.
Manchot und Ortner finden folgende Zahlen:

% H_2SeO_3	Gefrierpunkt	Dissoziationsgrad α
1,253	—0,217⁰	0,21
1,274	—0,217⁰	0,19
13,750	—2,050⁰	0,04
13,420	—1,979⁰	0,03

Die gelöste selenige Säure ist also bei diesen Verdünnungen nur zum kleinen Teile dissoziiert. Ihre Stärke ergibt sich genauer aus der elektrischen Leitfähigkeit ihrer Lösungen, die Ostwald[142]) sowie Rosenheim und Krause[429]) bei 25⁰ gemessen haben (rez. Ohm/cm³):

Verdünnung (l/Mol)	2	4	8	16	32	64
Molek. Leitvermögen (O.)	34,6	44,1	57,0	74,9	98,4	128
„ (R. u. K.)	—	—	—	—	91,6	120
Verdünnung (l/Mol)	128	256	512	1024	2048	
Molek. Leitvermögen (O.)	164	204	246	285	—	
„ (R. u. K.)	144,2	192,1	233,6	276	322,8	

Die zweite Reihe ergibt im Mittel (unter Weglassung der größten Verdünnungen, bei denen schon die Dissoziation des zweiten Wasserstoff-Ions mitspielen kann) die Dissoziationskonstante $3{,}45 \cdot 10^{-3}$, sodaß die selenige Säure in ihrer Stärke der Weinsäure nahe steht. Zu ähnlichen Werten gelangten die gleichen Forscher durch Messung der Wasserstoff-Ionenkonzentration nach Sörensen mit Indikatoren:

1 n	H_2SeO_3	$[H^{\cdot}] = 6{,}3 \cdot 10^{-2}$	$k = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$
0,1 n	„	„ $= 7{,}9 \cdot 10^{-3}$	$k = 6{,}3 \cdot 10^{-3}$
0,01 n	„	„ $= 2{,}0 \cdot 10^{-3}$	$k = 4{,}1 \cdot 10^{-3}$

Aus dem Gang des elektrischen Leitvermögens der wässerigen Lösungen von seleniger Säure beim Zusatz steigender Mengen Ammoniak findet Cornec[343]), daß sich H_2SeO_3 wie eine zweibasische Säure verhält, deren beide Dissoziationskonstanten — wie immer — verschieden sind. Die Leitfähigkeits-Konzentrationskurven zeigen einen Knick bei einer Zusammensetzung der Lösung, die einem Salze $SeO_3H \cdot NH_4$ entspricht, und einen zweiten Knick bei dem Salze $SeO_3(NH_4)_2$. In ähnlicher Weise hat auch Blanc[116]) die Dissoziationsverhältnisse der selenigen Säure untersucht; Leitfähigkeit, Neutralisationskurven und

Hydrolysengrade ergaben als Dissoziationskonstanten der beiden Wasserstoffatome für 25° $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ und $K_2 = 5 \cdot 10^{-8}$. Willcox und Prideaux[502]) finden $K_1 = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ und $K_2 = 0{,}87 \cdot 10^{-8}$. Die zweibasische Natur der selenigen Säure bestätigte Cornec[343]) noch durch Bestimmung der Erstarrungskurve von H_2SeO_3-Lösungen bei steigendem Zusatz von Basen. Er schließt dabei, daß, durch halbe Neutralisation nicht etwa Pyroselenite $Se_2O_5Me_2$, sondern saure Selenite SeO_3HMe entstehen.

Das optische Brechungsvermögen der wässerigen Lösungen der selenigen Säure ist von Stone[456]) bestimmt worden. Für die D-Linie ergeben sich bei 20° folgende extrapolierten Werte:

Brechungsindex	Prozentgehalt	Brechungsindex	Prozentgehalt
1,3330	0	1,3895	40
1,3382	5	1,3998	45
1,3441	10	1,4109	50
1,3504	15	1,4230	55
1,3570	20	1,4358	60
1,3643	25	1,4505	65
1,3721	30	1,4670	70
1,3806	35	1,4853	75

Die Molekularrefraktion der Lösungen ist nach Gladstone und Hibbert[167]) bei Lösungen von 23 bis 30,6 Proz. für die D-Linie gleich 26,98 bis 26,84.

Die molekulare Lösungswärme von H_2SeO_3 in Wasser von Zimmertemperatur bestimmten Jul. Meyer und Jannek[324]) zu —4114 cal, nachdem sie für die Lösungswärme des SeO_2 den Wert —928 cal gefunden hatten, in guter Übereinstimmung mit Thomsens[127]) Wert —918. Die Bildungswärme der selenigen Säure aus dem Dioxyd ergibt sich dann zu

$$SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3 + 3186 \text{ cal}$$

Für die Bildungswärmen der gelösten Säure aus den Elementen berechnet Thomsen den Wert Se, O_2, aq. = 56336 cal, und auf anderem Wege, vom Selentetrachlorid ausgehend, in genügender Übereinstimmung 55986 cal. Die Neutralisationswärme durch Natronlauge ist 27020 cal. Da der Äquivalentwert 13510 von der Neutralisationswärme der starken Säuren nicht erheblich abweicht, so darf man auch danach die selenige Säure zu den mittelstarken Säuren zählen.

In ihrem chemischen Verhalten entspricht die selenige Säure natürlich vollkommen dem Selendioxyd. Während die schweflige Säure stark reduzierend wirkt, gibt die selenige Säure ihren Sauerstoff sehr leicht an oxydable Stoffe ab. Daher bewirkt schon organischer Staub allmählich Rötung der Lösungen, indem rotes, amorphes Selen abgeschieden wird. Auch durch viele Metalle, durch $FeCl_2$, $SnCl_2$ usw. wird Se abgeschieden. Ein Silberdraht färbt sich in Lösungen von seleniger Säure braunrot, und er läuft noch gelb bis braun in einer Lösung an, welche nur $^1/_{20000}$ bis $^1/_{50000}$ Selen enthält[14a]). Zink löst sich auf unter Bildung von selenigsaurem Zink, Zinkselenid und Abscheidung von Selen, und ganz entsprechend verhalten sich die übrigen Metalle.

Durch schweflige Säure wird die selenige Säure in ihren wässerigen Lösungen zu Selen reduziert, wenn das Verhältnis $2\,SO_2 : SeO_2$ vorliegt. Bei

andern Verhältnissen soll kein Selen ausgefällt werden, weil sich dann Selenothionsäuren bilden[62, 459]). Ist aber Salzsäure zugegen, so werden auch diese Selenothionsäuren unter Selenabscheidung zerstört, sodaß also bei der quantitativen Selenabscheidung die Anwesenheit von Salzsäure notwendig ist. In der Kälte und im Dunkeln erhält man rotes, amorphes Selen, im Lichte und in der Siedehitze je nach den Umständen schwarzrotes bis graues, kristallinisches Selen. Das Natriumsalz der hydroschwefligen Säure $Na_2S_2O_4$ reduziert die selenige Säure ebenfalls zu Selen[224, 232]), bei genügender Verdünnung erhält man prachtvoll rote, kolloidale Selenlösungen[233]).

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure wird bei den Schwefelselenverbindungen erörtert werden.

Versetzt man eine wässerige Lösung von seleniger Säure mit Salzsäure, so bildet sich ein Gleichgewicht

$$SeO_2 + 4\,HCl \rightleftarrows SeCl_4 + 2\,H_2O$$

heraus. Dies läßt sich daran erkennen, daß beim Eindampfen der Lösung geringe Mengen des Tetrachlorids entweichen, was bei genauen Analysen wohl zu beachten ist. Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert, das dann titrimetrisch bestimmt werden kann.

Sehr energisch reduzierend wirken auch phosphorige und unterphosphorige Säure, ferner die Hydrazin- und Hydroxylaminsalze. Durch Glukose, Formaldehyd, Acetaldehyd und andere organische Stoffe wird auch Selen abgeschieden; daneben bilden sich leicht selenhaltige organische Verbindungen von scheußlichem Geruch.

Die Ester der selenigen Säure entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Silberselenit oder von Selenylchlorid auf Natriumalkoholate.

$$Ag_2SeO_3 + 2\,C_2H_5J \rightarrow (C_2H_5O)_2SeO + 2\,AgJ$$
$$SeOCl_2 + 2\,C_2H_5O\,Na \rightarrow (C_2H_5O)_2SeO + 2\,NaCl$$

Das Diäthylselenit siedet unter teilweiser Zersetzung bei 183 bis 185^0, hat die Dichte 1,49 und wird durch Wasser leicht verseift[148a]).

Das Chlorid der äthylselenigen Säure $C_2H_5O \cdot SeOCl$ entsteht bei der Einwirkung von Alkohol auf Selenylchlorid, schmilzt bei 10^0 und siedet bei 175^0.

Die phenylselenige Säure[263]) $C_6H_5 \cdot SeOOH$ schmilzt bei 122 bis 124^0.

Während die schweflige Säure in einer symmetrischen und in einer asymmetrischen Form auftreten kann, kommt der selenigen Säure und ihren Abkömmlingen nur die symmetrische Konstitution $SeO(OH)_2$ zu. Denn die Verbindungen, welche man aus selenigsaurem Silber und Halogenalkylen erhält, sind sicherlich keine Alkylselenosäureester $R \cdot SeO_2 \cdot OR$, sondern Ester der symmetrischen Säure $SeO(OR)_2$, da sie bei der Verseifung glatt Alkohole und selenige Säure liefern. Hierfür sprechen auch die optischen Untersuchungen von Schäfer[386]), der in den Lösungen von seleniger Säure und von Natriumselenit eine weit im Ultraviolett liegende Endabsorption auffand, die dem Spektrum des Natriumsulfits außerordentlich ähnlich war. Diese Übereinstimmung der Spektren der Sulfite und Selenite bildet eine gewichtige Stütze für die symmetrische Struktur der Sulfite, während die Lösungen der schwefligen Säure ein Gemisch der beiden Formen $SO_2(OH)H$ und $SO(OH)_2$ enthalten, wie ja auch symmetrische und asymmetrische Ester bekannt sind. Palazzo und Maggiacomo[287]) ziehen aus ihrem Befunde,

daß selenige Säure mit Diazoäthan den Äthylester der selenigen Säure vom Siedepunkte 180° bis 185° liefert, den kaum stichhaltigen Schluß, daß die Konstitution der H_2SeO_3 asymmetrisch sei.

Mannelli und Lazzarini[295d]) stellen fest, daß bei der Elektrolyse der wässerigen Lösungen der selenigen Säure sich kathodisch Selen abscheidet, während sich anodisch Selensäure bildet:

$$H_2SeO_3 + 2 H_2 = Se + 3 H_2O,$$
$$2 H_2SeO_3 + O_2 = 2 H_2SeO_4.$$

Mit steigender Selensäurekonzentration nimmt die Ausbeute an beiden Elektroden ab.

Die kathodische Reduktion der selenigen Säure in schwefelsaurer Lösung hat E. Müller[438]) untersucht. Bei der Elektrolyse einer Auflösung von 1,3 g H_2SeO_3 in einem Liter 2 n-Schwefelsäure war ein typischer Knickpunkt in der Strom-Spannungskurve für die Se-Abscheidung nicht zu beobachten. Das Umbiegen ist vielmehr durch H_2-Entwicklung bestimmt. Die Wasserstoffentwicklung an Pt-Elektroden erfolgt durch die selenige Säure bei einem um 0,13 V unedleren Potential als in reiner 2 n-Schwefelsäure. Schon lange vor der H_2-Entwicklung scheiden sich auf der Kathode geringe Mengen roten Selens ab, und zwar bei + 0,05 V. Daß sich das Selen in größeren Mengen erst zugleich mit dem Wasserstoff abscheidet, liegt wohl daran, daß es ein Diaphragma um die Kathode bildet, das bei Entwicklung von H_2 zerrissen wird, was dann jeweils durch Bloßlegung der Elektrode zur erneuten Reduktion der selenigen Säure führt. Macht man das bei + 0,05 V sich erstmalig bildende Selendiaphragma leitend, so muß sich das gesamte Selen bei diesem oder einem wenig höheren Potential abscheiden. Die Möglichkeit des Leitendmachens des Selendiaphragmas besteht in der gleichzeitigen Abscheidung eines Metalls, das sich mit dem Selen legiert und dessen Abscheidungspotential in der Nähe desjenigen des Selens liegt, was z. B. beim Kupfer mit + 0,024 V zutrifft. Die Versuche Müllers zeigten nun auch tatsächlich, daß bei alleiniger Anwesenheit von seleniger Säure in der 2 n-H_2SO_4 ein Stromdurchgang erst bei — 0,5 V unter H_2-Entwicklung beobachtet wird, bei alleiniger Anwesenheit von $CuSO_4$ bei etwa — 0,05 V; bei Lösungen aber, welche 1,7 g Cu + 0,45 oder 2,0 g Se im Liter 2 n-H_2SO_4 enthielten, trat der Stromdurchgang unter H_2-Entwicklung schon bei 0,15 V ein. Kupfer und Selen depolarisieren sich also gegenseitig, was nur bei eintretender Legierungsbildung möglich ist, die sich auch an der Farbe und Struktur der Abscheidung kenntlich macht. In welcher Weise diese Beobachtungen zur elektroanalytischen Bestimmung des Selens verwertet werden können, wird weiter unten dargelegt werden.

Salze der selenigen Säure. Als zweibasische Säure vermag die selenige Säure sowohl neutrale, wie saure Salze zu bilden. Die löslichen Selenite erhält man durch Neutralisation der freien Säure mit den entsprechenden Basen oder Karbonaten und darauf folgende Konzentration. Espil[301]) stellte verschiedene Selenite durch Erhitzen der Oxyde mit SeO_2 dar. Sämtliche Selenite werden durch starke Säuren zersetzt. Das Selenitanion SeO_3'' ist farblos. Wegen der nicht sehr starken Ionisation der selenigen Säure reagieren die wässerigen Lösungen der Dialkaliselenite alkalisch. Beim Erhitzen werden sämtliche Selenite zersetzt, häufig unter Bildung von Seleniden.

Die selenige Säure hat große Neigung, komplexe Verbindungen einzugehen, auch mit sich selbst. Man kennt daher Salze der polymerisierten Säure $H_4Se_2O_6$, ferner der pyroselenigen Säure $H_2Se_2O_5$ und der Säure $H_2Se_4O_9$. Komplexe Verbindungen mit Molybdänsäure haben Péchard[116]), Gibbs[173]) und Prandtl[368]), mit Vanadinsäure Prandtl und Lustig[252]), mit Uransäure Sendtner[115]) dargestellt. Rosenheim und Krause[429]) fanden, daß die Zusammensetzung der Molybdänselenite in Übereinstimmung mit Prandtls Befunden von dem Gehalte der Laugen an seleniger Säure abhängt; ob diese Schwankungen in der Zusammensetzung auf Adsorption zurückzuführen sind, ist noch ungewiß. Bei den Vanadinsäureseleniten hingegen scheint Adsorption eine Rolle zu spielen. Denn bei zwei Versuchsreihen mit der gut kristallisierenden Säure $4SeO_2 \cdot 3V_2O_5 \cdot 10H_2O$ und mit dem Ammoniumsalz $3(NH_4)_2O \cdot 12SeO_2 \cdot 8V_2O_5$ trat ein deutlicher Gang in der Abhängigkeit der Zusammensetzung des Bodenkörpers von der Laugenkonzentration an H_2SeO_3 zutage. (Vgl. auch den Abschnitt „Heteropolyselenite" in diesem Handbuch IV, 1. II. Hälfte, S. 1013.)

Von andern merkwürdigen und noch unaufgeklärten Salzen sind die Reaktionsprodukte zwischen seleniger Säure und Mangan- und Bleisuperoxyd zu erwähnen, die Marino[288, 305]) untersucht hat. Er fand ein Salz $MnSe_2O_6$ und zwei isomere Salze von der Formel $Pb_2Se_2O_7$ auf. Ein anderes eigentümliches Salz hat Marino[305]) in dem Anlagerungsprodukt von Piperidin an selenige Säure entdeckt, $C_5H_{10}NH \cdot SeO_2$; mit schwefliger Säure bildet sich ein analoges Salz, dessen Molekulargröße, Leitfähigkeit und Dissoziation in Lösung bestimmt wurde.

Selenoaminsäure, $SeO(OH)NH_2$, das Halbamid der selenigen Säure, ist im freien Zustande nicht mit Sicherheit bekannt; auch die Existenz des Ammoniumsalzes, das Berzelius, Cameron und Macallan[150]) bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf in Alkohol gelöstes SeO_2 gefunden zu haben glaubten, ist nach Divers und Haga[201]) zweifelhaft.

Selentrioxyd, SeO_3.

Versuche von Anschütz[400]), das Selentrioxyd durch Entwässern von Selensäure mittels Essigsäureanhydrid zu gewinnen, hatten keinen Erfolg. Von Gerichten[83]) glaubt diese Verbindung, und zwar nur ein einziges Mal, beim Überleiten eines Gemisches von vergastem Selendioxyd und Sauerstoff über rotglühendes Platin als weißen Niederschlag erhalten zu haben, der sich im Wasser unter Zischen zu Selensäure auflöste; später gelang ihm dieser Versuch nicht wieder. Erhitzt man Selensäure auf dem Wasserbade mit Phosphorpentoxyd, so scheidet die entstandene Lösung beim Abkühlen eine geringe Menge von Kristallen ab, die unter dem Mikroskope als durchsichtige Würfel erscheinen und vielleicht SeO_3, wahrscheinlicher jedoch SeO_2 sind. Nach Metzner[176]) ist die Oxydation des Selendioxyds zum Trioxyd ein endothermer Vorgang:

$$SeO_2 + O = SeO_3 - 14700 \text{ cal},$$
$$Se + 3\,O = SeO_3 + 42100 \text{ cal}.$$

Mixter[299]) berechnet die Bildungswärme des Trioxyds aus den Elementen mittels der Verbrennung von Selen durch Natriumsuperoxyd zu Natriumselenat zu 48000 cal.

Falls diese Berechnungen zutreffen, müßte sich das Selentrioxyd vielleicht bei hohen Temperaturen, möglicherweise in einer heißkalten Röhre oder aber in Verkoppelung mit einer stark exothermen Reaktion bilden. Cameron und Macallan[152, 157]) nehmen an, daß das SeO_3 bei niedrigen Temperaturen zerfällt und daß es schon bei 75° nicht mehr existenzfähig ist. Die schwierige Darstellung des Selentrioxyds scheint auf ähnliche Ursachen zurückgeführt werden zu müssen, die auch die Gewinnung von Bromoxyden und Überbromsäure so schwierig, wenn nicht unmöglich machen. Wahrscheinlich steht dies auch mit der benachbarten Stellung von Selen und Brom im natürlichen System der Elemente in Zusammenhang.

Durch Koppelung der Selenoxydation mit dem stark exothermen Zerfall des Ozons ist es Worsley und Baker[472]) vielleicht gelungen, Selentrioxyd in kleineren Mengen zu gewinnen. Sie leiteten durch eine Lösung von Selen in sorgfältig getrocknetem Selenoxychlorid scharf getrocknetes Ozon und beobachteten in einem Ansatzrohr die Kondensation eines weißen Sublimates, das sich in Wasser zu Selensäure auflöste. Aus der Selenoxychloridlösung schieden sich nach 140 Stunden gegen 15 g eines Niederschlages aus, der nach dem Waschen mit scharf getrocknetem Kohlenstofftetrachlorid und Äther frei von $SeOCl_2$ war und eine hellgelbe, amorphe Masse von der Dichte 3,6 bildete. Beim Erhitzen zersetzte sich diese amorphe Masse und hinterließ Selendioxyd. Der Selengehalt des Produktes entsprach dem des gesuchten Selentrioxyds. Auch eine Molekulargewichtsbestimmung in $POCl_3$, die zu den Werten 135 und 136 führte, war mit dem Mol.-Gewichte für $SeO_3 = 127$ im Einklang.

Selentrioxyd löst sich in Alkohol unter Wärmeentwicklung, wobei sich wahrscheinlich organische Selensäureester bilden. In Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist es unlöslich. In Wasser löst es sich zu Selensäure, in Alkalien zu Selenaten. Trockner Chlorwasserstoff wird energisch absorbiert unter Bildung der Verbindung $SeO_2(OH)Cl$.

Das Selentrioxyd scheint demnach dem Schwefeltrioxyd ähnlich zu sein, sich aber erheblich schwieriger zu bilden.

Selensäure, H_2SeO_4.

Während sich die selenige Säure verhältnismäßig leicht bildet, kann die Selensäure aus Selen oder aus seleniger Säure oder selenigsauren Salzen nur durch sehr starke Oxydationsmittel erhalten werden. Die Verhältnisse liegen hier also etwas anders wie bei der schwefligen Säure, die freiwillig schon durch Oxydation mittels Luftsauerstoffes in Schwefelsäure übergeht. Für die Gewinnung der Selensäure gibt es eine Reihe von Vorschriften, die sich aber merklich widersprechen und auch recht umständlich sind. Als Oxydationsmittel der selenigen Säure sind H_2O_2[363]), HClO, CrO_3, MnO_2, PbO_2, $HMnO_4$[176]), $HBrO_3$,[400]), Cl_2[13, 423, 503]), Na_2O_2[373a, 363]), KNO_3[11]), sowie anodisch entwickelter Sauerstoff[279, 363]) vorgeschlagen worden, ohne daß sich aber eines dieser Mittel bisher allgemein durchsetzen konnte. Ein vortreffliches Oxydationsmittel ist nach Jul. Meyer und Moldenhauer[423]) die Chlorsäure, die sich nebst ihren Zersetzungsprodukten leicht aus der Selensäure entfernen läßt.

Zur Darstellung größerer Mengen reiner Selensäure löst man 100 g gepulvertes Selen in einer Porzellanschale von 0,5 bis 0,75 l Inhalt in 100 ccm Wasser unter allmählichem Zusatz von 150 ccm konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade auf. Wenn die Stickoxydentwicklung vorzeitig nachläßt, gibt man noch etwas HNO_3 nach, bis sich das Se gelöst hat und nur noch ein geringer trüber Rest übrig geblieben ist, der durch Asbest abfiltriert wird. Dann dampft man auf dem Wasserbade bis auf ungefähr 100 ccm ein. Ist das Selen nicht vollständig rein, so empfiehlt sich die Verbrennung des Selens nach Jul. Meyer[432]) (vgl. S 732) in reinem Sauerstoff, der mit Stickoxyden beladen ist. Das so erhaltene reine Selendioxyd wird dann in Wasser aufgelöst und mit einer wässerigen Chlorsäurelösung versetzt, die ungefähr 50 g $HClO_3$ enthält und die man bekommt, wenn man 95 g $Ba(ClO_3)_2$ in 400 ccm Wasser auflöst und mit einer Lösung von 27 g konzentrierter Schwefelsäure in 50 ccm Wasser versetzt, sodaß ein kleiner Überschuß von Bariumsalz in Lösung bleibt. Diese Chlorsäurelösung wird in kleinen Anteilen unter dauerndem Rühren zu der selenigen Säure auf dem Wasserbade gegeben, beim Auftreten von Chlor- und Chloroxydblasen wird jeweils ein neuer Anteil Chlorsäure hinzugefügt. Zum Schluß wird durch ein Asbestpolster abgesaugt, das klare Filtrat im Vakuum eingeengt und von Chlor und den Chloroxyden usw. befreit, indem auf 160° bis 170° erhitzt wird. Nach dem Erkalten wird zur Abscheidung der gelösten Ba-Salze mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt, filtriert und nochmals im Vakuum auf 200° konzentriert. Man erhält so eine Ausbeute von 180 bis 190 g einer 90- bis 95proz. Selensäure, die durch Animpfen und Eiskühlung bald zum Erstarren gebracht werden kann. Die nach diesem Verfahren dargestellte Selensäure ist schon sehr rein, frei von Selendioxyd und kann durch Ausfrieren leicht in absoluter Reinheit gewonnen werden.

Ein anderes zuverlässiges, aber etwas kostspieliges Verfahren hat Thomsen[70]) angegeben, der auf in Wasser suspendiertes selenigsaures Silber Brom einwirken ließ:

$$Ag_2SeO_3 + Br_2 + H_2O = 2\,AgBr + H_2SeO_4.$$

Auf mittelbarem Wege kann man die Selensäure aus ihren Salzen, den Selenaten, gewinnen. Die Alkaliselenate bilden sich nach Berzelius durch Zusammenschmelzen von Selen, Seleniden, Selendioxyd mit Salpeter, nach Wohlwill[50]) durch Behandeln der gelösten Alkaliselenite in alkalischer Lösung mit Chlor. Aus den Lösungen der Alkaliselenate fällt man die Selensäure durch Bleinitrat als unlösliches Bleiselenat, das dann durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird:

$$PbSeO_4 + H_2S = H_2SeO_4 + PbS.$$

Auch die Fällung der Selensäure als schwerlösliches Bariumsalz und Umsetzung des Bariumselenates mit einer nicht ganz ausreichenden Menge Schwefelsäure wird zur Gewinnung reiner Selensäure angewendet[200]).

Metzner[176]) oxydierte selenige Säure in Gegenwart von Kupferoxyd mit Chlor oder Brom und entfernte aus der konzentrierten wässerigen Lösung des Kupferselenates das Kupfer durch Elektrolyse[147]). Ebenfalls mit Hilfe des elektrischen Stromes gewinnt Mathews[290a]) die Selensäure aus Bleiselenat, das sich in dünner Schicht auf einer als Kathode dienenden Platinschale in

verdünnter Selensäure befindet; bei geringer Stromdichte an der Kathode und Zimmertemperatur erhält man eine Ausbeute bis zu 87 Proz. Zu Darstellung größerer Selensäuremengen eignet sich dieses Verfahren nicht.

In Anlehnung an Glauser[279]) stellen Manchot und Wirzmüller[487]) Selensäure ebenfalls durch anodische Oxydation von seleniger Säure dar. Der außen befindliche und eisgekühlte Anodenraum ist durch ein Diaphragma von dem inneren Kathodenraum getrennt. Die Kathodenflüssigkeit besteht aus 5-n-Salpetersäure, die Kathode aus Platin. Die Anodenflüssigkeit ist eine 70proz. wässerige Lösung von SeO_2. Als Anode dient ein Platinblech, das mit Bleisuperoxyd überzogen ist. Die Stromdichte beträgt 0,15 Amp./qcm. Nach vollständiger Oxydation der selenigen Säure wird von beigemischtem $PbSeO_4$ abfiltriert und die Selensäure durch Erhitzen auf 205° auf 90 Proz. konzentriert, wobei die beigemischte Salpetersäure ebenfalls entweicht.

Die so erhaltenen wässerigen Lösungen der Selensäure werden am besten im luftleeren Raum durch Erhitzen auf 200 bis 210° wasserfrei gemacht. Bei höheren Temperaturen zerfällt die Selensäure in Sauerstoff und Selendioxyd. Bei Gegenwart geringer Spuren von Chlorverbindungen macht sich die Sauerstoffabspaltung schon bei erheblich niedrigeren Temperaturen bemerkbar, sodaß man in solchen Fällen nicht über 160° bis 170° hinausgehen kann.

Die Selensäure scheint mit der Schwefelsäure isomorph zu kristallisieren; sie bildet in festem Zustande lange, hexagonale Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 57° bis 58°. Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck ist infolge der dabei stattfindenden Zersetzung nicht bestimmbar. Den Siedepunkt im Vakuum des Kathodenlichtes haben Stoecker und Krafft[263]) bei einer Steighöhe der Dämpfe von 85 mm zu 172° bestimmt. Der Dampfdruck der geschmolzenen Selensäure wurde von Metzner[176]) gemessen:

t = 100°	105°	140°	190°	210°
p = 15,8	21,0	28,3	32,0	37,0 mm Hg

Die thermochemischen Werte gibt Metzner[176]) folgendermaßen an:

SeO_2 (fest) $+ \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4$ (flüssig) $+ 3060$ cal
$Se + 2\,O_2 + 2H \rightarrow H_2SeO_4$ „ $+ 128860$ cal
$Se + \frac{3}{2}\,O_2 + H_2O \rightarrow H_2SeO_4$ „ $+ 59860$ cal
H_2SeO_4 (fest) $+ 300$ ccm $H_2O \rightarrow H_2SeO_4$ aq. $+ 13350$ cal
H_2SeO_4 (flüssig) $+ 300$ ccm $H_2O \rightarrow H_2SeO_4$ aq. $+ 16800$ cal
H_2SeO_4 „ $\rightarrow H_2SeO_4$ (fest) $+ 3450$ cal.

Die Selensäure hat eine sehr große Neigung, sich mit Wasser zu vereinigen und löst sich darin in jedem Verhältnis auf. Hierbei bilden sich zwei Hydrate, deren Existenz von Kremann[281]) auf thermoanalytischem Wege nachgewiesen worden ist. Von Nachteil bei diesen Bestimmungen erwies sich die große Neigung der Selensäure zur Unterkühlung, die aber durch Animpfen mit kristallisierter Schwefelsäure oder mit den kristallisierten Schwefelsäurehydraten leicht aufgehoben werden kann. Zwei Maxima auf der Erstarrungskurve des Systems $H_2SeO_4 - H_2O$ entsprechen den Hydraten

$H_2SeO_4 \cdot H_2O$ vom Schmelzpunkte $+26^0$ und $H_2SeO_4 \cdot 4H_2O$ vom Schmelzpunkte $-51,7^0$. Dazwischen liegen eutektische Punkte bei 91,5 Proz. H_2SeO_4 und $+19^0$, bei 74,0 Proz. H_2SeO_4 und -56^0 und bei 43,0 Proz. H_2SeO_4 und -83^0. Die gleichen Hydrate findet man auch bei der Schwefelsäure, während die dem Schwefelsäuredihydrat entsprechende Selensäureverbindung $H_2SeO_4 \cdot 2H_2O$ noch nicht aufgefunden ist.

Das Monohydrat erhält man nach Macallan und Cameron[154]) durch Abkühlen einer 88,96 proz. Selensäurelösung auf -32^0. Es kann durch wiederholtes Schmelzen und Ausfrieren gereinigt werden. Metzner konzentriert wässerige Selensäurelösungen bis 210^0 und impft die auf 5 bis 6^0 abgekühlte Lösung mit einer Spur von Monohydrat; das auskristallisierte Monohydrat wird unterhalb $+15^0$ auf Ton getrocknet. Es kristallisiert in breiten, langen Nadeln, bei sehr langsamer Kristallisation in schönen, glänzenden, rechtwinkligen Tafeln. An der Luft zerfließen die Kristalle. Das spezifische Gewicht des festen Monohydrats ist bei 15^0 gleich 2,6273, des geschmolzenen aber nur 2,3557. Die Hydratationswärme beträgt nach Metzner:

$$H_2SeO_4 \text{ (flüssig)} + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 \cdot H_2O \text{ (flüssig)} + 4800 \text{ cal}$$
$$H_2SeO_4 \text{ (fest)} + H_2O \rightarrow H_2SeO_4 \cdot H_2O \text{ (fest)} + 4550 \text{ ,,}$$

Die Lösungswärme des festen Monohydrats ist 7450 cal, die des flüssigen 12050 cal, die Schmelzwärme beträgt —4750 cal.

In Verbindung mit den thermochemischen Werten für SeO_3 berechnen daraus Thomsen[127]) und Metzner[176]):

$$Se + {}^3/_2O_2 + aq \rightarrow H_2SeO_4\ aq + 76660 \text{ und } 77240 \text{ cal}$$
$$SeO_2 + {}^1/_2O_2 + aq \rightarrow H_2SeO_4\ aq + 19530 \text{ cal}$$
$$SeO_2 + aq + {}^1/_2O_2 \rightarrow H_2SeO_4\ aq + 20450 \text{ und } 20500 \text{ cal}$$
$$Se + 2O_2 + H_2 + aq \rightarrow H_2SeO_4\ aq + 145660 \text{ cal.}$$

Die Dichte von Selensäurelösungen wurde von Cameron und Macallan[157]) bestimmt.

$^0/_0$ H_2SeO_4	Dichte	$^0/_0$ H_2SeO^4	Dichte
99,73	2,6083	90,00	2,3848
99,50	2,6051	89,00	2,3568
99,00	2,5975	88,00	2,3291
98,50	2,5863	87,00	2,3061
98,00	2,5767	86,00	2,2795
97,50	2,5695	85,00	2,2558
97,00	2,5601	84,00	2,2258
96,00	2,5388	83,00	2,1946
95,00	2,5163	82,00	2,1757
94,00	2,4925	81,00	2,1479
93,00	2,4596	80,00	2,1216
92,00	2,4322	79,00	2,0922
91,00	2,4081	73,50	1,9675

Zu wenig abweichenden Zahlen gelangten Diemer und Lenher[293]), die sehr sorgfältig gereinigte Selensäure benutzten. Durch Interpolation ihrer experimentell gefundenen Werte ergibt sich folgende Tabelle, deren Werte auf $20^0/4^0$ in Vakuum bezogen sind.

% H_2SeO_4	Spezifisches Gewicht	% H_2SeO_4	Spezifisches Gewicht
—	1,000	55,28	1,600
3,62	1,025	58,47	1,650
6,66	1,050	61,06	1,700
9,82	1,075	65,90	1,800
12,88	1,100	70,64	1,900
18,44	1,150	75,28	2,000
23,70	1,200	79,28	2,100
28,58	1,250	83,10	2,200
33,08	1,300	86,82	2,300
37,34	1,350	90,10	2,400
41,56	1,400	94,64	2,500
45,32	1,450	99,04	2,590
48,54	1,500	99,36	2,595
52,98	1,550		

Das optische Brechungsvermögen der wässerigen Selensäurelösungen wurde von Stone[456]) bestimmt. Aus seinen experimentell gefundenen Werten ergibt sich für die D-Linie bei 20⁰ folgende interpolierte Tabelle:

% H_2SeO_4	Brechungsindex	% H_2SeO_4	Brechungsindex
0	1,3330	55	1,4166
5	1,3389	60	1,4278
10	1,3450	65	1,4398
15	1,3514	70	1,4529
20	1,3583	75	1,4668
25	1,3654	80	1,4810
30	1,3730	85	1,4962
35	1,3810	90	1,5085
40	1,3892	95	1,5163
45	1,3978	99	1,5160
50	1,4068		

Die Molekularrefraktion beträgt nach Gladstone und Hibbert[167]) für Lösungen von 41,8 bis 27,3 Proz. für die D-Linie 29,79 bis 29,39.

Das molekulare Leitvermögen der wässerigen Selensäurelösungen bei 25⁰ ist von Ostwald bestimmt und von Kohlrausch und Holborn auf rez. Ohm umgerechnet worden:

l/Mol	Molekul. Leitv.	l/Mol	Molekul. Leitv.
2	440	64	626
4	468	128	674
8	498	256	720
16	533	512	744
32	575	1024	769

Den Grenzwert der Beweglichkeit des Selenations SeO_4'' haben Jul. Meyer und Friedrich[436]) aus dem Leitvermögen des Natrium- und des Kaliumselenates bei 18⁰ zu 64,6, bei 25⁰ zu 74,2 bestimmt mit den Temperaturkoeffizienten $c = 210 \cdot 10^{-4}$ und $c' = 49 \cdot 10^{-6}$ in der Interpolationsgleichung $l_1 = l_2[1 + c(t_1 - t_2) + c'(t_1 - t_2)^2]$. Die Ionenbeweglichkeit des Selenations ist also um 4 bis 5 Einheiten geringer als die des Sulfations. Für das Leitvermögen der Selensäure bei unendlicher Verdünnung berechnet sich daraus

770, sodaß nach den obigen Messungen Selensäure eine starke, schon in mäßig verdünnter Lösung weitgehend dissoziierte Säure ist.

Die wässerigen Lösungen der Selensäure können so weit konzentriert werden, daß ihr Siedepunkt 280° beträgt. Nach Cameron und Macallan[154]) geht bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck bis 205° nur reines Wasser über und die zurückbleibende Lösung hat dann die Zusammensetzung des Monohydrats. In dieser Beziehung verhält sich also die Selensäure ganz analog der Schwefelsäure. Von 205° an soll dann bei weiterer Destillation etwas H_2SeO_4 mit übergehen, sodaß das Destillat sauer reagiert. Von 260° an entwickeln sich weiße Dämpfe. Bei noch höheren Temperaturen zerfällt die Selensäure, sodaß sich dann im Destillat wieder mehr Wasser vorfindet. Schließlich tritt SeO_2 auf.

Die Selensäure ist also keine sehr beständige Verbindung; sie geht unter Sauerstoffabgabe leicht in selenige Säure und selbst in Selen über, während die Selenate erheblich beständiger sind. Ähnlich der Schwefelsäure besitzt die Selensäure im konzentrierten Zustande oxydierende Wirkung. Indessen vermag selbst verdünnte Selensäure (im Gegensatz zur verdünnten Schwefelsäure) aus Jodwasserstoff bereits in der Kälte freies Jod auszuscheiden, sodaß man die Selensäure nach diesem Verfahren titrimetrisch bestimmen kann. Auch Bromwasserstoff wird noch durch verdünnte Selensäure zersetzt. Salzsäure aber kann erst durch Erwärmen mit stärkerer Selensäure zu Chlor oxydiert werden. Daher wirkt eine Mischung von konzentrierter Selen- und konzentrierter Salzsäure ähnlich wie Königswasser und vermag sowohl Gold[251a]) als auch Platin aufzulösen. Da man Selensäure durch Chlorwasserstoff reduzieren, andererseits aber auch selenige Säure durch Chlor oxydieren kann, so muß unzweifelhaft ein Gleichgewicht

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl \rightleftarrows H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$$

vorliegen, das stark nach rechts liegt, da Selensäure neben Chlorwasserstoff nicht in analytisch nachweisbarer Menge besteht (Jul. Meyer und Moldenhauer[423]). Hält man indessen die Chlorwasserkonzentration durch geeignete Mittel dauernd klein, so ist es möglich, durch Behandlung der selenigen Säure mit Chlor Selensäure darzustellen.

Selensäurelösungen vermögen auch Kupfer, Quecksilber, Palladium, Gold, Legierungen dieser Metalle und bei 120° Osmium aufzulösen[13, 370, 381]). Auch durch naszierenden Wasserstoff, S, Se, Schwefelwasserstoff[376]), ferner durch zahlreiche organische Stoffe wie Ameisensäure, Aldehyde, Oxalsäure[376b]) usw. wird Selensäure reduziert.

Die oxydierende Wirkung der Selensäure tritt auch in ihren organischen Estern zutage. Beim Erhitzen der niedrigen aliphatischen Selensäureester, z. B. beim Destillieren, findet eine stürmische, explosionsartige Zersetzung statt, indem die Alkylreste durch den Sauerstoff der Selensäure oxydiert werden, ähnlich der inneren Oxydation gewisser explosibler Salpetersäureester[433]).

Dagegen ist Selensäure kathodisch nicht reduzierbar. Die Zersetzungsspannung einer Lösung von Na_2SeO_4 in 2 n-Schwefelsäure unterscheidet sich nach E. Müller[438]) nicht von der reiner Schwefelsäure. Selbst bei lange andauernden Elektrolysen mit stärkeren Strömen bei 20° und bei 80° konnte auf der Platinkathode kein Selen nachgewiesen werden.

Konzentrierte Selensäure zieht ebenso wie konzentrierte Schwefelsäure energisch Wasser an und vermag daher organische Substanzen zu ver-

kohlen. Durch Fließpapier läßt sie sich nicht filtrieren, da sie dasselbe in eine pergamentartige Masse verwandelt.

Schwefel löst sich in konzentrierter Selensäure beim Erwärmen auf 63° mit tief indigoblauer Farbe auf und wird beim Verdünnen wieder in gelben Flocken ausgefällt; der indigoblaue Stoff zersetzt sich allmählich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd, sodaß nach einiger Zeit beim Verdünnen rotes Selen ausfällt. Es scheint demnach unter diesen Bedingungen die Affinität zwischen Selen und Sauerstoff kleiner zu sein als die zwischen Schwefel und Sauerstoff. Selen löst sich in konzentrierter Selensäure mit intensiver grüner Farbe auf. Bei stärkerem Erwärmen wird das Selen darin in Selendioxyd verwandelt und die Lösung entfärbt; beim Verdünnen der grünen Lösung fällt rotes Selen aus. Tellur löst sich mit purpurroter Farbe, um beim Verdünnen in rußigen Flocken ausgefällt zu werden.

Die beim Auflösen von S, Se und Te in konz. H_2SeO_4 gebildeten Produkte verhalten sich ganz ähnlich wie die bei der Auflösung in konz. Schwefelsäure entstehenden Sulfoxyde. Man darf daher wohl annehmen, daß sie analog zusammengesetzt sind:

Farbe	Sulfoxyde	Selenoxyde
Blau	SSO_3	$SSeO_3$
Grün	$SeSO_3$	$SeSeO_3$
Rot	$TeSO_3$	$TeSeO_3$

Die Farbe wird durch das aufgelöste Element bestimmt, während die lösende Säure ohne Einfluß ist. Nach Cameron und Macallan sind Selensulfoxyd und Schwefelselenoxyd isomere Verbindungen. Das Selensesquioxyd ist bisher nicht isoliert worden. (Vgl. S_2O_3 S. 512.)

In der Selensäure lassen sich die Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzen. So erhielt Fabian[55]) aus Selensäure und Äthylalkohol die sehr unbeständige Äthylselensäure $C_2H_5O \cdot SeO_2 \cdot OH$ und einige ihrer Salze. Jul. Meyer und Wagner[133]) haben verschiedene Ester der Selensäure, Stöcker und Krafft[263]) und Anschütz[400]) aromatische Selenosäuren gewonnen.

Selenate. Die große Ähnlichkeit der Selensäure mit der Schwefelsäure zeigt sich auch in ihren Salzen wieder. Entsprechend der zweibasischen Natur der Selensäure treten neben den normalen Salzen auch Hydrosalze auf; ferner sind basische und komplexe Salze in großer Anzahl bekannt. Die Wärmetönungen, die nach Thomsen[127]) und Metzner[176]) bei der Neutralisation der freien Säuren durch Basen auftreten, bestätigen, daß Selensäure eine ebenso starke Säure wie Schwefelsäure ist.

Basen	Neutralisationswärme mit den Basen	
	bei H_2SeO_4	bei H_2SO_4
2 KOH	31 310	31 400 cal
$K_2XO_4 + H_2XO_4$	— 1 240	— 2 040
2 NaOH	31 190	31 700
$Na_2XO_4 + H_2XO_4$	— 680	— 2 100
BaO	36 920	36 800
PbO	21 640	21 400
Ag_2O	22 600	14 400
CuO	18 126	18 400

Mit Ausnahme der Silbersalze gehen die Wärmetönungen parallel.

Die Bildung der Alkaliselenate aus den Seleniten durch Oxydation

mit Cl oder Br oder Schmelzen mit Salpeter wurde schon besprochen. Auch durch Erhitzen an der Luft entstehen sie[504]).

Sehr sauber und bequem ist nach Müller[229]) die elektrolytische Oxydation der Alkaliselenite:

$$SeO_3'' + OH' + 2\oplus \rightarrow SeO_4'' + H^{\cdot}$$

Man taucht in eine neutrale Lösung eines selenigsauren Alkalis ein Platinblech als Kathode und zu beiden Seiten zwei Platindrähte als Anoden und elektrolysiert bei Zimmertemperatur mit einer anodischen Stromdichte von 0,016 Amp./cm². Kathodische Reduktion findet nur in verschwindendem Maße statt, weil sich auf der Kathode sofort ein schützendes Diaphragma von rotem Selen bildet. Daher ist auch ein Zusatz von Chromat ohne verbessernde Wirkung. Man elektrolysiert solange, bis die Lösung keine Reaktion mehr gegen Jodkalium erkennen läßt, d. h. bis die gesamte selenige Säure verschwunden ist. Wegen der Reinheit des Produktes und der Bequemlichkeit der Darstellung ist diese Methode den chemischen bei weitem vorzuziehen.

Die kristallisierten Selenate sind mit den entsprechenden Sulfaten, Chromaten und Manganaten isomorph (vgl. dazu Pellini[265a, 295a]). Nach Topsoë[78]) unterscheiden sich die Selenate von den Sulfaten dadurch, daß sie unter gleichen Bedingungen mit geringeren Wassermengen kristallisieren als diese, und, um die gleiche Wassermenge wie jene aufzunehmen, einer niedrigeren Kristallisationstemperatur bedürfen. Die Selenate besitzen ferner ein größeres spezifisches Volumen und einen größeren Achsenwinkel als die Sulfate. Mit den kristallographischen Eigenschaften haben sich Petterson[103]) und Tutton[187]) beschäftigt, mit den optischen Topsoë und Christiansen[88]), Wyrouboff[154]), Tutton[175, 392]), Cl. Schaefer und Schubert[446]).

Ebenso wie die Schwefelsäure vermag auch die Selensäure Alaune und Doppelselenate zu bilden, wie es auch gemischte Sulfat-Selenate gibt. Jul. Meyer[424, 442]) und seine Mitarbeiter haben komplexe Selenate der Chrom- und Kobaltammine gewonnen, in denen der Selenatrest bald in ionisierbarer, bald in nichtionisierbarer Form enthalten ist und auch als Brücke zwischen Kobaltatomen in zweikernigen Kobaltkomplexen aufzutreten vermag. Von theoretischem Interesse ist z. B. die Isomerie der Sulfatokobaltiselenate mit den Selenatokobaltisulfaten. Auch mit andern Salzen, wie z. B. mit Jodaten, Phosphaten, Arsenaten, Uranylsalzen vermögen die Selenate komplexe Verbindungen zu liefern. Bemerkenswert sind die Fluorselenate[200]), wie z. B. $2\,KHSeO_4 \cdot KHF_2$. Die Chemie der Heteropolyselenate (vgl. dieses Handbuch IV, 1, II. Hälfte, Seite 1012, IV, 2, Seite 507, 1032) ist noch wenig durchforscht.

Die meisten Selenate lassen sich ohne Zersetzung schwach erhitzen. Bei stärkerem Erhitzen verlieren sie aber Sauerstoff und bei schwachen Basen schließlich auch SeO_2. Auf glühender Kohle verpuffen sie, wobei meistens ein Selenid zurückbleibt. Auch durch Wasserstoff werden sie in der Hitze in Selenide verwandelt, und zwar leichter als die Sulfate in Sulfide.

Die Löslichkeitsverhältnisse der Selenate entsprechen weitgehend denen der Sulfate. So verlaufen die Löslichkeits-Temperaturkurven meistens parallel. Im allgemeinen sind die Selenate etwas löslicher als die Sulfate. Während z. B. das $BaSO_4$ sich bei 25° zu 2,6 mg im Liter Wasser aufzulösen vermag, beträgt die Löslichkeit des Bariumselenates unter denselben Umständen nach Jul. Meyer und Friedrich[436]) 82,5 mg.

Derivate der Selensäure.

Pyroselensäure, $H_2Se_2O_7$ hat sich im freien Zustande bisher noch nicht darstellen lassen. Jedoch gelang es Jul. Meyer und Stateczny[435]), das Kaliumsalz durch vorsichtiges Erhitzen des Kaliumhydroselenats zu gewinnen. $K_2Se_2O_7$ schmilzt bei ungefähr 28° und wird durch Wasser sofort in Kaliumhydroselenat zurückverwandelt.

Pyroschwefelselensäure, H_2SSeO_7. Der Nachweis der Existenz dieser komplexen Säure gelang Jul. Meyer und Stateczny[435]) auf thermoanalytischem Wege, indem sie die in Fig. 56 wiedergegebene Erstarrungskurve des Systems H_2SeO_4—SO_3 aufnahmen.

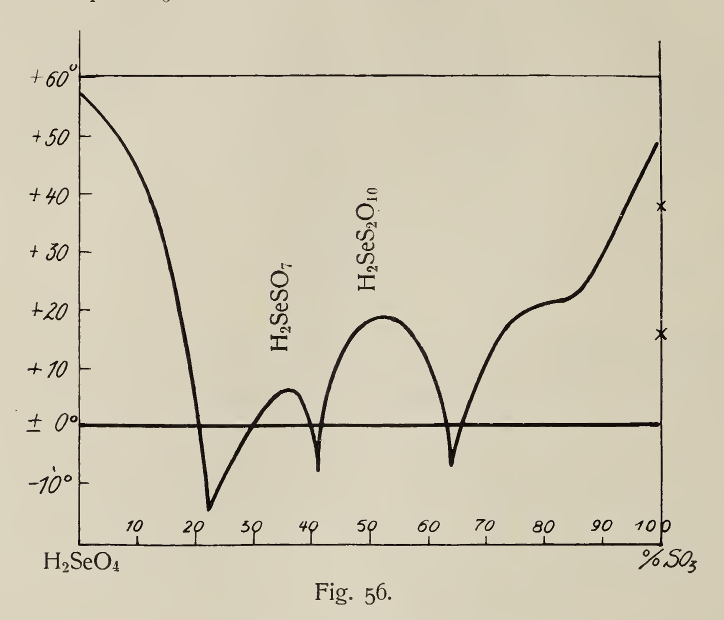


Fig. 56.

Die beiden Maxima der Erstarrungskurve gehören den chemischen Verbindungen H_2SSeO_7 (= $H_2SeO_4 \cdot SO_3$) und $H_2S_2SeO_{10}$ (= $H_2SeO_4 \cdot 2 SO_3$) an. Die erste Schwefelselensäure ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die an der Luft ebenso wie die Pyroschwefelsäure stark raucht und die bei + 6,6° erstarrt. Bei stärkerem Erhitzen spaltet sie Sauerstoff ab und bildet neben Schwefelsäure Selendioxyd, das als feinkristallinischer Niederschlag ausfällt. Verdünnt man sie vorsichtig mit eiskaltem Wasser, so zerfällt sie in H_2SO_4 und H_2SeO_4, während sonst sehr starke Erhitzung und infolgedessen Zersetzung stattfindet. Von dieser Säure konnten mehrere Salze dargestellt werden.

Die Eigenschaften der zweiten Schwefelselensäure $H_2S_2SeO_{10}$ sind ähnliche; ihr Schmelzpunkt liegt bei + 20°.

Man kann beide Säuren als Heteropolysäuren auffassen und ihnen die Koordinationsformeln $H_2[SeO_4]$, $H_2\left[Se{}^{O_3}_{SO_4}\right]$ und $H_2\left[Se{}^{O_2}_{(SO_4)_2}\right]$ zuschreiben.

Chromselensäure, H_2CrSeO_7. Die Stellung von S, Se und Cr im natürlichen System der chemischen Elemente läßt erwarten, daß neben der Pyroschwefelsäure, der Pyrochromsäure, der Pyrochromschwefelsäure und der Pyroschwefelselensäure auch eine Pyrochromselensäure existenzfähig ist. Jul.

Meyer und Stateczny[135]) erhielten diese durch Auflösen von 20 g CrO_3-Schlamm in 50 g 98 proz. Selensäure. Nach mehrstündigem Stehen schied sich aus der dunklen Lösung ein orangefarbener Niederschlag ab, der im Goochtiegel abgesaugt und zwischen Tonplatten im Exsikkator getrocknet wurde. Diese Chromselensäure schmilzt bei 200 bis 205° zu einer dunkelweinroten Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen Sauerstoff abspaltet. In konzentrierter Schwefel- oder Selensäure ist H_2CrSeO_7 nur wenig löslich, gar nicht in CS_2, $CHCl_3$ und CCl_4. Durch die meisten andern organischen und anorganischen Lösungsmittel wird sie unter Reduktion zu Chromisalzen und SeO_2 zersetzt. Sie besitzt eine sehr starke Oxydationswirkung. So wird z. B. Alkohol schon beim Auftropfen auf die feste Substanz entflammt. Man kann der Säure die Koordinationsformel $H_2\left[Cr{O_3 \atop SeO_4}\right]$ zuschreiben.

Es konnten verschiedene Salze der Pyrochromselensäure dargestellt werden

Überselensäure, $H_2Se_2O_8$ ist in freiem Zustande noch nicht bekannt. Dennis und Brown[211]) wollen das sehr stark verunreinigte Kaliumsalz bei der Elektrolyse einer konzentrierten Kaliumselenatlösung, die etwas freie Selensäure enthielt, erhalten haben. Versuche, die Jul. Meyer und Nerlich in gleicher und abgeänderter Weise ausführten, blieben ebenso ergebnislos wie solche von Dennis und Koller[391]). Worsley und Baker[472]) glauben eine Überselensäure dadurch erhalten zu haben, daß sie das von ihnen aufgefundene Selentrioxyd oder auch die weiter unten zu beschreibende Chlorselensäure mit Wasserstoffperoxyd zusammenbrachten. Näheres ist bisher jedoch noch nicht bekannt.

Chlorselensäure, $SeO_2(OH)Cl$, diese der Chlorsulfonsäure entsprechende Verbindung erhielten Worsley und Baker[472]) vielleicht, als sie trockenen Chlorwasserstoff auf Selentrioxyd einwirken ließen, was unter starker Wärmeentwicklung und teilweiser Zersetzung unter Abscheidung von rotem Selen geschah.

$$SeO_3 + HCl = SeO_2(OH)Cl.$$

Der analytisch bestimmte Se- und Cl-Gehalt entsprach den berechneten Werten. Chlorselensäure ist eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 2,26, die bei —46° erstarrt. An der Luft raucht sie und wird allmählich gelblich. Beim Erhitzen zerfällt sie unter Abspaltung von HCl und Abscheidung von Se und SeO_2. Im Wasser löst sie sich leicht unter Bildung von HCl und H_2SeO_4. Durch Alkohol wird sie zersetzt. In Äther, Chloroform, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ist sie unlöslich, löst sich aber in Selenoxychlorid leicht auf.

Nitrosylselensäure, $SeO_2(OH)(ONO)$. Lenher und Mathews[265]) erhielten durch Einwirkung von N_2O_4 auf ungefähr 83 proz. Selensäure bei guter Kühlung mit festem Kohlendioxyd eine blaue, leicht zersetzliche Verbindung, die sie als eine Dinitrosylselensäure $SeO_2(ONO)_2$ ansprechen und die nur unter —13° beständig ist. Indessen steht die blaue Farbe mit der angenommenen Konstitution nicht ganz im Einklang. Die Nitrosylselensäure $SeO_2(OH)(ONO)$, die der Nitrosylschwefelsäure oder den Bleikammerkristallen an die Seite zu stellen ist, erhielten Jul. Meyer und Wagner[134]), als sie flüssiges N_2O_3 bei guter Kühlung in großem Überschuß auf wasserfreie Selensäure einwirken ließen. Bei energischem Rühren verdampft der größte

Teil des N_2O_3, während sich aus der verflüssigten, grünbraunen Schmelze allmählich eine weiße, kristallinische Masse ausscheidet, die auf Ton getrocknet, der Nitrosylschwefelsäure ähnlich ist. Durch Wasser wird die Nitrosylselensäure unter Ausstoßung roter Stickoxyddämpfe zersetzt, an der Luft zerfließt sie unter Zersetzung. Auf die Haut wirkt sie sehr ätzend ein. In konzentrierter Schwefel- und Selensäure löst sie sich leicht auf, ebenso in absolutem Alkohol, in Äthyläther aber nicht. Sie schmilzt bei ungefähr 80° unter Zersetzung und ist außerordentlich reaktionsfähig. Daß sich die Nitrosylselensäure ziemlich leicht zu bilden vermag, zeigt die Auflösung von Natriumnitrit in konzentrierter Selensäure, bei der sich eine farblose Lösung bildet, die erst beim Verdünnen mit Wasser rote Stickoxyde entwickelt. Durch Schütteln von Nitrosylselensäure, die in Selensäure gelöst ist, erhält man die blaue Nitrosi-selensäure $(HO)(NO)SeO_3H$.

Selen-Schwefel-Sauerstoffverbindungen.

Selensulfoxyd, $SeSO_3$. Diese schon S. 748 erwähnte Verbindung bildet sich, wenn man, wie zuerst Magnus[14, 17]) beobachtet hatte, Selen unter gelindem Erwärmen in konzentrierter oder noch besser in rauchender Schwefelsäure auflöst. Dabei nimmt die Schwefelsäure eine schöne grüne Farbe an und scheidet das Selen beim Verdünnen wieder aus. Die grüne Verbindung wurde von Weber[95]) durch Auflösen von gepulvertem Selen in geschmolzenem, völlig reinem Schwefeltrioxyd dargestellt. Das Selen erweicht hierbei allmählich und geht in eine dunkelgrüne, teerartige Masse über, von der sich das Trioxyd leicht abgießen läßt und die dann bald erstarrt. Oechsner de Coninck[225]) hat die Bildung des Selenosulfoxydes beobachtet, als er rotes, amorphes Selen mit viel Schwefelsäure in einer Glasschale dem Sonnenlichte aussetzte. Er nimmt dabei die reversible Reaktion

$$Se + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SeSO_3$$

an. Littmann[257]) hat die Bildung derselben Verbindung bei der Konzentration selenhaltiger Schwefelsäure beobachtet.

Das Selensulfoxyd bildet im reinen Zustande eine kristallinische, schmutzig grüne Masse, die beim Zerdrücken unter Ausschluß von Feuchtigkeit in ein gelbliches Pulver übergeht. Durch gelindes Erwärmen wird es nicht zersetzt, ist also etwas haltbarer als Schwefelsesquioxyd S_2O_3. Nach dem Erstarren kann es aber nicht mehr geschmolzen werden, sondern zerfällt bei höheren Temperaturen in Selen, Selendioxyd und Schwefeldioxyd, wobei die grüne Farbe in Braun übergeht. Die gleiche Farbenveränderung, die also auf Zersetzung beruht, geht auch bei tieferen Temperaturen vor sich, wenn auch viel langsamer. Bei 120° entwickelt sich langsam Schwefeldioxyd; es bleibt schließlich nur Selen und Selendioxyd übrig. Divers und Shimose[143a]) haben durch Erhitzen des grünen Selenosulfoxydes im Vakuum eine gelbe Modifikation erhalten.

Beide Modifikationen werden durch Wasser energisch zersetzt unter Bildung von Schwefelsäure, Selendioxyd, Schwefeldioxyd und viel Selen. Beide Selenosulfoxyde sind in Schwefeltrioxyd, in rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich, in Schwefelsäure von 88 Proz. Gehalt mit brauner Farbe, während bei 83 Proz. Zersetzung unter Selenabscheidung stattfindet.

Divers und Shimose geben der Verbindung die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} SO_2 & & & & SO_2 \\ | & \rangle Se = Se \langle & | \\ O & & & & O \end{matrix} ,$$

während sie sonst vom zweiwertigen Selen abgeleitet wird: $Se\langle\begin{matrix} SO_2 \\ | \\ O \end{matrix}$. Auch durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen gelangte Moles[367]) zu der einfachen Formel.

Selenigsäuresulfat, $SeO_2 \cdot SO_3$ entsteht nach Weber[113]) beim gelinden Erwärmen der Komponenten in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Nach Metzner[189]) löst sich SeO_2 in H_2SO_4, die mit SO_3 gesättigt ist, beim Erwärmen auf 50^0 reichlich auf, und beim Erkalten kristallisiert das Selenigsäuresulfat aus. Es bildet schöne, durchsichtige Nadeln, die äußerst zerfließlich sind. Die Bildungswärme ist nach Metzner 4300 cal.

Schwefelselenoxytetrachlorid, $SeSO_3Cl_4$ erhält man nach Clausnizer[110]) am besten durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Chlorsulfonsäure:

$$SeCl_4 + SO_2\langle\begin{matrix} OH \\ Cl \end{matrix} \rightarrow SO_2\langle\begin{matrix} OSeCl_3 \\ Cl \end{matrix} + HCl$$

Bei gelindem Erwärmen schmelzen die beiden Komponenten zu einer gelben bis braunen Flüssigkeit, die in der Kälte zu einem Kristallkuchen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 165^0, der Siedepunkt bei 183^0. Im Äußeren hat die Verbindung große Ähnlichkeit mit der entsprechenden Schwefelverbindung, unterscheidet sich aber davon durch größere Beständigkeit beim Liegen und beim Erwärmen. Bei starkem Erhitzen zersetzt sie sich wahrscheinlich nach der Gleichung

$$2\,SeSO_3Cl_4 \rightarrow 2\,SO_3 + Se_2Cl_2 + 3\,Cl_2 .$$

Eine Dampfdichtebestimmung bei 209^0 nach dem Dumasschen Verfahren ergab den Wert 3,362, gegen theoretisch 10,426.

Das Schwefelselenoxytetrachlorid läßt sich noch auf verschiedene andere Weisen darstellen, so durch Einwirkung von Selentetrachlorid auf Schwefelsäure, auf rauchende Schwefelsäure, auf Pyroschwefelsäurechlorid $S_2O_5Cl_2$, von Selenylchlorid auf Sulfurylchlorid.

Selenoschwefelsäure, H_2SeSO_3. Ebenso wie die Alkalisulfite Schwefel aufzulösen imstande sind, können sie auch Selen aufnehmen unter Bildung von Selenosulfaten, die also den Thiosulfaten völlig entsprechen. Cloez[54]) erhitzte Selen und Kaliumsulfit im geschlossenen Rohre auf 150^0, Rathke[62]) behandelte eine möglichst neutrale Kaliumsulfitlösung mit Selen und filtrierte von dem überschüssigen Selen ab, das sich beim Erkalten ausschied. Bei der Konzentration der Lösungen kristallisiert zuerst das Trithionat mit etwas Kaliumsulfat aus, dann das leichter lösliche Kaliumselenosulfat K_2SSeO_3 in glänzenden, sechsseitigen Tafeln.

Foerster und seine Mitarbeiter[459]) haben das Kaliumselenosulfat K_2SeSO_3 nach folgendem Verfahren in reinem Zustande erhalten. In 10-n-KOH-Lösung wird Selen in der Wärme bis zur Sättigung gelöst. In die entstandene dunkelrote Polyselenidlösung wird dann eine mit freier schwefliger

Säure gesättigte etwa 5-molare Kaliumbisulfitlösung in der Wärme vorsichtig eingetragen, bis die rote Farbe der Lösung verschwunden ist. Dann wird über freier Flamme bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die beim Erkalten sich abscheidenden reichlichen Mengen des Selenosulfats sind durch etwas Se gefärbt. Man versetzt daher eine gesättigte Lösung des Salzes bei Zimmertemperatur schwach mit Salzsäure, so daß eine geringe Selenabscheidung eintritt, filtriert ab und kristallisiert über Schwefelsäure aus, wodurch man ganze farblose Selenosulfatkristalle erhält.

Zur weiteren Reinigung löst Foerster einen kleinen Teil dieser Kristalle unter allmählicher Zugabe von warmer 10-n-KOH bis zur Sättigung und fügt dann abwechselnd immer etwas Wasser und weitere Kristalle bei höchstens 40^0 bis zur vollständigen Lösung hinzu. Dann wird diese Lösung über Schwefelsäure auskristallisiert.

Die freie Selenoschwefelsäure ist noch unbeständiger als die freie Thioschwefelsäure und zerfällt sofort unter Abscheidung von Selen: $H_2SSeO_3 \rightarrow Se + H_2SO_3$.

Foerster[459]) hat es wahrscheinlich gemacht, daß in den Lösungen der Selenoschwefelsäure das Gleichgewicht $SeSO_3'' + H^{\cdot} \leftrightarrows HSO_3' + Se$ vorliegt, das schon durch sehr kleine $H^{\cdot}$-Konzentrationen nach rechts verschoben wird.

Bei genügender Verdünnung tritt das Selen in kolloidaler Form auf, sodaß man nach Jul. Meyer[393]) in dem Selenosulfat ein bequemes Mittel zur Darstellung kolloidaler Selenlösungen hat. Man löst eine Messerspitze von Na_2SO_3 in einem Probierrohre in ungefähr 5 ccm destillierten Wassers auf und kocht eine halbe Minute mit einer Messerspitze voll Selen. Von der filtrierten Lösung gibt man ungefähr 1 ccm in ein Becherglas mit etwa einem Liter destillierten Wasser. Säuert man dann unter Umrühren mit 4 bis 5 Tropfen verdünnter Salzsäure an, so färbt sich die Lösung je nach der Selenkonzentration orangegelb bis dunkelrot.

Die Alkalisalze der Selenoschwefelsäure sind mit den entsprechenden Thiosulfaten isomorph und verhalten sich ähnlich wie diese, indem sie beim Ansäuern Selen abscheiden, während sie sich beim Erhitzen zersetzen. Sie lösen sich nur in starker Alkalilauge oder in Sulfit- oder in Bisulfitlaugen ohne Selenabscheidung auf. Bereits Wasser wirkt unter Abscheidung von Selen zersetzend. Im allgemeinen sind sie etwas weniger beständig und unterliegen auch schon dem zersetzenden Einfluß der Luftfeuchtigkeit. Bei der Einwirkung von Jod entsteht keine der Tetrathionsäure entsprechende Verbindung, sondern es tritt auch hier Zersetzung unter Selenabscheidung ein. Die Schwermetallselenosulfate zerfallen bereits bei der Darstellung unter Selenabscheidung. Durch Silberoxyd wird das Kaliumselenosulfat zu Kaliumsulfat oxydiert:

$$K_2SSeO_3 + Ag_2O \rightarrow K_2SO_4 + Ag_2Se.$$

Entsprechend wirkt Quecksilbercyanid beim Kochen ein, indem Cyanwasserstoff frei wird:

$$K_2SSeO_3 + Hg(CN)_2 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 + HgSe + 2\,HCN.$$

Umsetzungen mit Natriumalkylselenosulfaten hat Twiss[352]) vorgenommen. Die Salze der Selenoschwefelsäure eignen sich gut zur Tönung von photographischen Bildern auf Entwicklungspapieren.

Die große Bildungsfreudigkeit der Selenosulfate aus Selen und Sulfiten einerseits und die Unbeständigkeit dieser Verbindungen andererseits erklärt

vielleicht den großen katalytischen Einfluß des Selens bei der inneren Zersetzung der Sulfite. Kristallisiertes Kaliumbisulfit und besonders festes Kaliummetabisulfit $K_2S_2O_5$, die durch geringe Mengen Selen verunreinigt sind, nehmen beim Lagern bald eine gelbliche Farbe an und weisen dann erhebliche Mengen von Sulfat und von freiem Schwefel auf. Gelegentlich ist bei dieser Gelbfärbung auch starke Erwärmung beobachtet worden[459]. Calciumbisulfitlösungen, die nach Klason[301b] 0,4 mg Selen im Liter enthielten, wurden ebenfalls rasch zersetzt. Foerster[459] hat mit seinen Mitarbeitern diese katalytische Wirkung des Selens nun aufklären und die Zwischenreaktionen, an denen das Selen teilnimmt, um am Schluß derselben als solches wieder ausgeschieden zu werden, mit großer Wahrscheinlichkeit feststellen können.

Auf freie schweflige Säure wirkt Selen nur in ganz geringem Maße katalytisch ein, da sich in den sauren Lösungen kaum Verbindungen zwischen den Komponenten bilden, vor allem keine freie Selenoschwefelsäure, die gegen Wasserstoffionen außerordentlich empfindlich ist. Die Bisulfitzersetzung läßt sich nach Foerster in folgende Vorgänge zerlegen:

1) $HSO_3' + Se = SeSO_3'' + H^{\cdot}$ (Bildung von Selenosulfat);
2) $SeSO_3'' + HSO_3' = HSeO_3' + S_2O_3''$ (Bildung von Thiosulfat);
3) $HSeO_3' + HSO_3' = SeO + SO_4'' + H_2O$ (Sulfatbildung);
4) $SeO + HSO_3' = Se + SO_4'' + H^{\cdot}$ (Sulfatbildung und Selenabscheidung).

Alle vier Teilvorgänge können sehr schnell verlaufen, so daß auch kleine Selenmengen stark zersetzend wirken können. Foerster und seine Mitarbeiter erhärten die Richtigkeit ihrer Annahmen in mehrfacher Weise dadurch, daß sie unmittelbar selenige Säure auf Sulfite einwirken ließen und so die Umsetzungen 3 und 4 unmittelbar bestätigen konnten.

Da in reiner Bisulfitlösung bei der katalytischen Zersetzung durch Selen neben dem Sulfad und mit ihr Schritt haltend auch noch Polythionate entstehen, so zieht Foerster auch noch die oxydierende Wirkung der selenigen Säure auf Thiosulfat zur Erklärung heran. Er nimmt an, daß die nach Gleichung 1 und 2 entstandene selenige Säure auf Thiosulfat unter Bildung von Tetrathionat und weiter von Monoselenopentathionat SeS_4O_6'' einwirkt:

5) $HSeO'' + 2\,S_2O_3'' + 3\,H^{\cdot} = SeO + S_4O_6'' + 2\,H_2O$;
6) $SeO + 2\,S_2O_3'' + 2\,H^{\cdot} = H_2O + SeS_4O_6''$;
7) $SeS_4O_6'' + HSO_3' = S_4O_6'' + SeSO_3'' + H^{\cdot}$.

Ebenso wie auf Thiosulfat vermag selenige Säure auch auf Selenosulfat einzuwirken, wobei wahrscheinlich Diselenotetrathionat $Se_2S_2O_6''$, Triselenopentathionat $Se_3S_2O_6''$ und Monoselenotrithionat, SeS_2O_6'' entstehen.

Selenotrithionsäure. Während man in der Dithionsäure $H_2S_2O_6$ bisher die beiden Schwefelatome weder ganz noch teilweise durch Selenatome ersetzen konnte, ist dies bei der Trithionsäure wenigstens teilweise geglückt. Nach Schulze[136] bilden sich diese Selenotrithionsäuren bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf selenige Säure. Läßt man genau molekulare Mengen SO_2 und SeO_2 in wässeriger Lösung aufeinander einwirken, so scheidet sich Selen aus. Bei einem Überschuß von seleniger Säure bildet sich aber die Diselenotrithionsäure $H_2SSe_2O_6$, während sich bei überschüssiger schwefliger Säure die Monoselenotrithionsäure (oder Selenodisulfonsäure) $H_2SeS_2O_6$ entsteht.

Die Monoselenotrithionsäure $H_2SeS_2O_6$ bildet sich bei der Einwirkung von überschüssiger schwefliger Säure auf selenige Säure in wässeriger Lösung nach

$$3\,SO_2 + SeO_2 + 2\,H_2O \rightarrow H_2SeS_2O_6 + H_2SO_4\,.$$

Die überschüssige schweflige Säure entfernt man durch einen CO_2-Strom oder besser durch einen Luftstrom.

Ein sehr elegantes Verfahren zur Darstellung der freien Säure und ihrer Salze haben Morgan und Smith[430]) angegeben. Sie gehen nicht von freier seleniger Säure, sondern von Selenoacetylaceton[112]) aus, in dem das Selen wahrscheinlich in vierwertiger Form enthalten ist, und setzen dieses mit schwefliger Säure um:

$$(C_5H_6O_2Se)_2 + 4\,H_2SO_3 \rightarrow 2\,C_5H_8O_2 + 2\,Se(SO_3H)_2\,.$$

Die wässerigen Lösungen der Monoselenotrithionsäure lassen sich bis zu einem Gehalte von 50 Proz. unter vermindertem Drucke konzentrieren; dann zersetzen sie sich unter Abscheidung von rotem Selen. Verdünnte Lösungen der Säure sind im Dunklen einigermaßen beständig, während durch Licht oder durch Erwärmen wiederum Zersetzung bewirkt wird. Die Konstitution der Monoselenotrithionsäure ergibt sich aus der Bildungsweise nach Morgan und Smith zu $Se(SO_3H)_2$. Ersetzt man im Selenwasserstoff nur ein Wasserstoffatom durch den Sulfonsäurerest SO_3H, so ergibt sich die S. 753 besprochene Selenoschwefelsäure $HSe \cdot SO_3H$; ersetzt man aber beide Wasserstoffatome, so ergibt sich Selenodisulfonsäure $Se(SO_3H)_2$, die also identisch mit der Monoselenotrithionsäure ist.

Durch Zusatz von Kalilauge wird Monoselenotrithionsäure teilweise unter Selenabscheidung zersetzt, teilweise neutralisiert. Noch größer ist die Selenabscheidung bei der Neutralisation durch Bariumhydroxyd. Hingegen soll Ammoniak nur neutralisierend wirken. Nach Morgan und Smith wird die Säure durch Thallohydroxyd nach der Gleichung $Se(SO_3H)_2 + 2\,TlOH \rightarrow Tl_2Se + 2\,H_2SO_4$ zersetzt.

Das Kaliumsalz der Monoselenotrithionsäure entsteht neben dem Selenosulfat und dem Diselenotrithionat beim Auflösen von Selen in einer Kaliumsulfitlösung, ferner beim Eindunsten einer Lösung von Kaliumselenosulfat und Kaliumbisulfit. Sehr reichlich erhält man das Salz beim Auflösen von Selen in einer Lösung aus Kaliumsulfit und -bisulfit. Am reinsten entsteht es nach Rathke[62]) beim Versetzen einer Lösung von Kaliumselenosulfat und Kaliumsulfit mit konzentrierter seleniger Säure. Die Lösung erwärmt sich und scheidet beim Erkalten das Salz $K_2SeS_2O_6$ in feinen Nadeln aus.

Foerster[459]) gibt in Anlehnung an Rathke[62]) folgende Vorschrift. In 4 ccm 10-n-KOH wird etwa die Hälfte von 4,76 g K_2SeSO_3 (0,02 Mol) langsam eingetragen; nach eingetretener Lösung wird etwas Wasser eingetropft und der Rest des Salzes langsam gelöst. Dann gibt man 0,1 Mol $KHSO_3$ in fünffachmolarer Lösung und dann eine Lösung von 2,22 g SeO_2 in soviel 10-n-KOH hinzu, daß sie gegen Lackmuspapier neutral reagiert. Unter starker Erwärmung tritt sofortige Umsetzung ein und es scheiden sich große Mengen schöner, glänzender Nädelchen des neuen Salzes $K_2SeS_2O_6$ ab. Nach dem Absaugen und Waschen mit 50-prozentigem Alkohol erhält man fast 10 g fast reinen Monoselenotrithionats, d. h. 80 % des angewandten Selens. Durch einmaliges Umkristallisieren aus warmem Wasser, gegebenenfalls unter Alkoholzusatz erhält man das Salz analysenrein.

Morgan und Smith stellen die Alkalisalze durch Schütteln von Selenoacetylaceton mit den entsprechenden Bisulfiten her:

$$(C_5H_6O_2Se)_2 + 4\,HLiSO_3 \rightarrow 2\,C_5H_8O_2 + 2\,Se(SO_3Li)_2\,.$$

Die bisher nur wenig untersuchten Monoselenotrithionate sind sehr zersetzlich. Das Kaliumsalz scheidet schon in wässeriger Lösung allmählich Selen aus, während Kaliumdithionat zurückbleibt. Durch Säurezusatz soll in der Kälte keine Fällung eintreten, wohl aber beim Kochen unter Selen- und Schwefelabscheidung.

Eine wässerige Lösung der Diselenotrithionsäure $H_2SSe_2O_6$ erhält man durch Behandeln einer Lösung von schwefliger Säure mit überschüssiger seleniger Säure:

$$2\,SO_2 + 2\,SeO_2 + 2\,H_2O = H_2SSe_2O_6 + H_2SO_4\,.$$

Diese Säure ist noch unbeständiger als die soeben besprochene. Ihre Salze sind ebenfalls sehr zersetzlich und konnten bisher nicht genügend rein dargestellt werden, sodaß die Formel der Säure bisher nicht mit der wünschenswerten Sicherheit bewiesen ist.

Monoselenopentathionsäure, $H_2SeS_4O_6$. Während Selenoabkömmlinge der Tetrathionsäure bisher nicht bekannt sind, haben Norris und Fay[208]) das Natriumsalz der Monoselenopentathionsäure durch Einwirkung von seleniger Säure auf Natriumthiosulfat in schwach saurer Lösung darstellen können:

$$SeO_2 + 4\,Na_2S_2O_3 + 4\,HCl \rightarrow 4\,NaCl + Na_2S_4O_6 + Na_2SeS_4O_6\,.$$

Aus der Lösung konnte das Tetrathionat isoliert werden, nicht aber das Monoselenopentathionat. Jedoch zeigte die Lösung die charakteristischen Eigenschaften der Pentathionate, nur mit dem Unterschiede, daß beim Alkalischmachen nicht Schwefel, sondern Selen ausgefällt wurde[459]).

Selen und Schwefel[56, 73, 74, 81, 92, 135, 138, 156, 219, 221]). Seitdem Berzelius gezeigt hat, daß sich diese beiden Metalloide in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, ist vielfach erörtert worden, ob hier chemische Verbindungen vorliegen. Diese Frage hat erst Ringer[219]) beantwortet, indem er die Schmelz- und Erstarrungskurven verschiedener Gemische festlegte und phasentheoretisch erörterte. Unter Zuhilfenahme von dilatometrischen Messungen ergab sich das Kurvenbild der Fig. 57, das die Erstarrungspunkte der Schwefel-Selenschmelzen in Abhängigkeit von dem — nach Atomprozenten berechneten — Mischungsverhältnis wiedergibt.

Oberhalb ACDB liegt die flüssige Selen-Schwefelschmelze. Der Schmelzpunkt des reinen, monoklinen Schwefels befindet sich in A bei 118,2°, der des reinen grauen metallischen Selens in B bei 217,4°. Den niedrigsten Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigt ein Gemisch von 40 Se auf 60 S, daß in dem eutektischen Punkt C bei 103° schmilzt und erstarrt. Die Anfangserstarrungspunkte der Gemische unter 40 Atomproz. Se liegen auf der Kurve AC. Es scheiden sich hierbei Mischkristalle von monoklinem S mit Se aus, deren Zusammensetzung (0 bis 27 Atomproz. Se) durch die Kurve AE gegeben ist. Die Erstarrungspunkte der Gemische mit mehr als 40 Se steigen nun rasch an, jedoch nicht stetig bis zum Schmelzpunkt des Selens, sondern mit einem

Knick bei D, der einer Änderung im Typus der Mischkristalle entspricht. Die Zusammensetzung der Mischkristalle, die sich zwischen C und D aus der Schmelze (mit 40 bis 74 Atomproz. Se) ausscheiden, ist durch die entsprechenden Punkte gleicher Temperatur der Kurve FG (50 bis 82 Atomproz. Se) gegeben. Die Art dieser Mischkristalle konnte Ringer nicht feststellen, da sie undurchsichtig sind und dabei undeutlich kristallisieren. Aus der Schmelze mit 40 Se müssen sich demnach beim Erstarren Mischkristalle der ersten Reihe mit 27 Se und zugleich solche der zweiten Reihe mit 50 Se

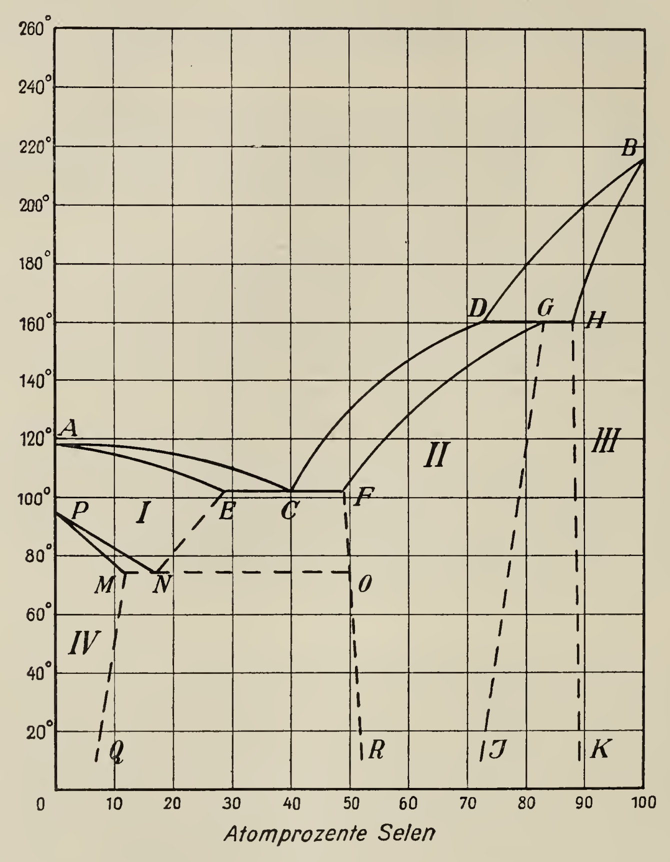


Fig. 57.

nebeneinander als Eutektikum abscheiden. In der ersten Reihe muß das Selen monoklin auftreten, weil die andere Komponente der Mischkristalle ebenfalls monoklin ist. Über die Selenmodifikation der zweiten Reihe lassen sich nur Vermutungen aufstellen. Verlängert man nämlich die Kurve CD, so trifft sie die Selenachse ungefähr bei 180°, dem Schmelzpunkt der beiden monoklinen Selenmodifikationen. Demnach dürfte das Selen in den Mischkristallen der Kurve FG in einer monoklinen Modifikation vorliegen.

Die dritte Reihe von Mischkristallen schließlich, welche aus den Schmelzen DB mit 74 bis 100 Se auskristallisieren und der Kurve HB mit 87 bis 100 Se entsprechen, schließt sich an das graue, metallische, kristallinische Selen an, das hexagonal-rhomboëdrisch kristallisiert.

Das Kurvenbild zeigt also, daß sich aus beliebigen Selen-Schwefelschmelzen niemals Verbindungen ausscheiden, sondern nur Mischkristalle, die drei verschiedenen Typen angehören können. Die Grenzen der Reihen, welche nebeneinander bestehen können, also die von 27 Proz. und 50 Proz. und die von 82 Proz. und 87 Proz. Se, ändern sich etwas mit der Temperatur, was in der Figur durch die gestrichelten Linien EN, FR, GJ und HK angedeutet ist; doch läßt sich nur über EN Genaueres aussagen. Da sich nämlich der monokline Schwefel bei $95{,}5^0$ in rhombischen umwandelt, müssen die Mischkristalle der ersten Reihe ebenfalls einen Umwandlungspunkt besitzen. Diese Umwandlungspunkte bestimmte Ringer dilatometrisch, und zwar ergab sich, daß Umwandlungen nur bis zu einem Gehalte von 12 Atomproz. Se festgestellt werden konnten. Kühlt man demnach die Mischkristalle der ersten Reihe ab, so wandeln sie sich an der Kurve PN in rhombische Kristalle um, und diese Umwandlung wird an der Linie PM vollständig. Der Punkt N ist wiederum ein eutektischer, allerdings für ein nur aus festen Phasen bestehendes System. Die Mischkristalle der ersten Reihe zerfallen demnach längs EN in solche der zweiten Reihe, und längs PN in solche der rhombischen Reihe.

Diese Ergebnisse bestätigte Ringer noch durch Löslichkeitsbestimmungen an Mischkristallen in Schwefelkohlenstoff, ein Verfahren, das auch Muthmann und Kuntze[156]) angewendet, aber dabei häufig keine Gleichgewichte zwischen Bodenkörper und Lösung erhalten hatten.

Es ergibt sich also, daß Schwefel und Selen sich zwar in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen, daß diese homogene Schmelze aber beim Erstarren keine Verbindungen ausscheidet, sondern nur Mischkristalle. Enthält die Schmelze mehr als 10 Proz. Se, so ist sie nur schwierig zur Kristallisation zu bringen und muß oft stundenlang bis in die Nähe der Schmelztemperatur erhitzt werden. Die Mischkristalle gehören drei Reihen an:

1. Monokline Mischkristalle, dem monoklinen Schwefel entsprechend, mit 0 bis 27 Atomproz. Selen.

2. Monokline Mischkristalle, wahrscheinlich einer monoklinen Selenmodifikation entsprechend, mit 50 bis 82 Atomproz. Selen.

3. Hexagonal-rhomboëdrische Mischkristalle, dem grauen metallischen Selen entsprechend, mit 87 bis 100 Atomproz. Selen.

Die Mischkristalle der ersten monoklinen Reihe erleiden bei der Abkühlung unterhalb gewisser Temperaturen eine Umwandlung in rhombische Mischkristalle, dem rhombischen Schwefel entsprechend. Diese Umwandlungstemperaturen liegen zwischen $95{,}5^0$ und 75^0.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Grenzzahlen etwas verschoben, und zwar existieren

1. eine Reihe rhombischer Mischkristalle mit 0 bis 10 Atomproz. Selen,

2. monokline Mischkristalle der zweiten Reihe mit 55 bis 75 Atomproz. Selen,

3. rhomboëdrisch-hexagonale Mischkristalle mit 90 bis 100 Atomproz. Selen.

Außerordentlich häufig sind die Produkte untersucht, die bei der Einwirkung von Selenwasserstoff auf schweflige Säure und von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure entstehen. Es scheidet sich ein rotgelbes Gemisch von Schwefel und Selen aus, das man vielfach als die Verbindungen Selendisulfid SeS_2 und Schwefeldiselenid SSe_2 betrachtet hat.

$$2H_2Se + H_2SO_3 \rightarrow 3H_2O + SSe_2$$
$$2H_2S + H_2SeO_3 \rightarrow 3H_2O + SeS_2.$$

Ditte[81]) will sogar ein Selenmonosulfid SeS erhalten haben. Rose[56]) hat diese Produkte als mechanische, innige Gemenge der beiden Komponenten betrachtet, was zutreffen dürfte. Später hat man versucht, eine Entscheidung durch Umkristallisieren herbeizuführen. Es entstanden aber beim Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff stets Mischkristalle variabler Zusammensetzung.

Es geht hieraus und aus Ringers Schmelzversuchen übereinstimmend hervor, daß Schwefel und Selen keine Verbindungen miteinander bilden, sondern nur Mischkristalle veränderlicher Zusammensetzung.

Selenstickstoff, SeN, eine bisher nur wenig untersuchte Verbindung[53, 123, 131]) entsteht bei der Einwirkung verdünnten Ammoniakgases auf gut gekühltes Selentetrachlorid. Man schüttet die aufgeblähte braune Masse in viel Wasser, trocknet das sich abscheidende ziegelrote Pulver über Schwefelsäure und befreit es durch Behandeln mit siedendem Schwefelkohlenstoff von überschüssigem Selen. Prandtl und Borinski[292]) haben diese Verbindung durch Einwirkung von trockenem Ammoniak auf die feste Verbindung $2SeCl_4 \cdot 3SO_3$ in Form von braunen Flocken gewonnen. Lenher und Wolesensky[269a]) erhielten den Stoff durch Einleiten von NH_3-Gas in eine 2- bis 4 proz. Lösung von Selenoxychlorid in Chloroform oder Benzol bei niedriger Temperatur.

Strecker und Claus[458]) lösen 5 g $SeBr_4$ in 500 ccm absolut trocknem CS_2, der sich in einem mit Eis-Kochsalz gekühltem 1-l-Kolben befindet, und leiten unter Ausschluß von Feuchtigkeit trockenes NH_3-Gas ein. Der entstandene, hell orangegelbe, flockige Niederschlag, der aus Selenstickstoff, NH_4Cl und etwas Se besteht, wird abfiltriert, mit CS_2 gewaschen, durch einen trockenen Luftstrom davon befreit und dann zur Entfernung des NH_4Cl mit Wasser behandelt. Der an der Luft oder über konz. H_2SO_4 getrocknete Rückstand wird schließlich zur Entfernung des Se mit CS_2 am Rückflußkühler erwärmt. Ein Lösungsmittel für Selenstickstoff konnten Strecker und Claus nicht auffinden. Selenstickstoff ist ein amorphes, orangefarbenes Pulver, das im trockenen Zustand gegen Schlag, Stoß und Reibung sehr empfindlich ist und heftig explodiert. Die Empfindlichkeit und Intensität der Explosion ist noch größer als die des Knallquecksilbers. Die Explosionstemperatur liegt bei 160^0, wird aber durch geringe Menge von Verunreinigungen, z. B. durch kleine Selenmengen, stark heraufgesetzt.

Chlor und Brom bringen Selenstickstoff zur Explosion. Läßt man durch CO_2 verdünntes Brom einwirken, so erhält man Ammoniumselenhexabromid $(NH_4)_2SeBr_6$, während sich in CS_2 - Suspension eine braungrüne Masse von der Zusammensetzung SeN_2Br_4 bildet.

Durch Kalilauge wird Selenstickstoff unter Bildung von selenigsaurem Kalium, Kaliumselenid und Ammoniak zersetzt. Salzsäure wirkt in entsprechender Weise ein.

In Analogie mit dem Schwefelstickstoff schreiben Strecker und Claus[458]) dem Selenstickstoff die Molekulargröße Se_4N_4 zu, lassen aber die Konstitutions-

frage unentschieden, während van Valkenburgh und Bailar[505]) durch kryoskopische Bestimmungen das Molekulargewicht N_4Se_4 finden.

Die Bildungswärme des Selenstickstoffs wurde von Berthelot und Vieille[131]) zu —42300 cal berechnet.

Selenphosphorverbindungen.

Berzelius hat festgestellt, daß sich weißer Phosphor und Selen in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Hierbei spielt jedoch die verwendete Selenmodifikation eine wichtige Rolle. Während sich nach Beckmann[182]) kaum 1 Proz. Selen (wahrscheinlich wurde metallisches benutzt) in weißem Phosphor löst, konnte Julius Meyer[213, 233]) bedeutend größere Mengen amorphen, vorsichtig getrockneten Selens darin auflösen. Bei höherem Erwärmen bilden sich Verbindungen der beiden Komponenten, und Hahn[61]) glaubte die Existenz von P_4Se, P_2Se, P_2Se_3 und P_2Se_5 festgestellt zu haben. Indessen macht Julius Meyer wahrscheinlich, daß die beiden ersten Verbindungen nur Auflösungen von Selen in Phosphor sind, eine Annahme, die auch durch Bestimmungen des Schmelzpunktes der Phosphorlösungen unterstützt wurde.

Phosphortriselenid, P_2Se_3 erhält man durch Zusammenschmelzen der Komponenten im erforderlichen Verhältnis im Kohlendioxydstrom. Es ist eine schwarze Masse, in Splittern dunkelrot durchscheinend, die sich an feuchter Luft rasch unter Abscheidung von Selen oxydiert. Bei der Destillation zerfällt das Triselenid nach Julius Meyer[213, 233]) in hoch siedendes Pentaselenid und eine leichter übergehende Verbindung P_4Se_3.

Tetraphosphortriselenid, P_4Se_3 wird durch Zusammenschmelzen entsprechender Mengen der Komponenten erhalten und kann durch Destillation leicht gereinigt werden. Bei 360° bis 400° beginnt die Masse zu sieden und das ölige Destillat erstarrt zu einer roten opaken Masse, die sich bald mit einem gelben Hauche überzieht. Aus Schwefelkohlenstoff läßt es sich unter Druck umkristallisieren. Die Kristalle sind orangerot. Wie es scheint, lassen sich die Selenatome nacheinander durch Schwefel ersetzen, so daß man schließlich zur Verbindung P_4S_3 gelangt. Die Schmelzpunkte sind:

P_4Se_3	P_4Se_2S	P_4SeS_2	P_4S_3
300°	225—230°	190—200°	150—160°

Phosphorpentaselenid, P_2Se_5 kann man ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Komponenten erhalten oder nach Besson[177]) durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Phosphoroxychlorid bei 100°. Das Pentaselenid destilliert nach Jul. Meyer erst bei Rotglut über. Es bildet eine glänzend schwarze Masse, die in Splittern rötlich durchscheint und aus Tetrachlorkohlenstoff unter Druck umkristallisiert werden kann.

Die Phosphorselenverbindungen sind gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich, indem sie schon an der Luft Selenwasserstoff entwickeln. Besonders das Phosphorpentaselenid ist zur Darstellung größerer Mengen H_2Se in gleichmäßigem Strome gut geeignet, wenn man nach Jul. Meyer und Becker[235]) Wasser unter gelindem Erwärmen einwirken läßt. Allerdings läßt die Ausbeute in bezug auf die angewendete Selenmenge zu wünschen übrig.

Selenosäuren des Phosphors. Ebenso wie sich der Sauerstoff der phosphorigen und der Phosphorsäure durch Schwefel ersetzen läßt, kann an seine Stelle auch Selen eingeführt werden. Ephraim uud Majler[296]) haben durch Einwirkung wässeriger Lösungen von Metallseleniden auf P_2Se_5 eine größere Anzahl von Salzen der verschiedenen Oxyselenophosphorsäuren H_3PO_3Se, $H_3PO_2Se_2$, H_3POSe_3 gewinnen können, während sie Salze der Selenophosphorsäure H_3PSe_4 nicht auffanden, da ein Teil des Selens durch den Sauerstoff des Lösungswassers ersetzt wird. Muthmann und Clever[103]) haben durch Behandeln des P_2Se_3 mit starken Alkalien in der Kälte Salze der im freien Zustande ebenfalls unbekannten selenophosphorigen Säure H_3PSe_3 erhalten.

Durch Anlagerung von elementarem Selen an die Ester der phosphorigen Säure hat Pistschimuka[307, 309]) Ester der Monoselenotrioxyphosphorsäure H_3PO_3Se dargestellt. Bei der Anlagerung des Selens wird eine erhebliche Menge Wärme frei. Es konnten durch einfache Umlagerung in der Wärme auch isomere Ester vom Typus $PSe(OR)_3$ und $PO(SeR)(OR)_2$ gewonnen werden.

Arsenselenide.

Durch Zusammenschmelzen atomarer Mengen der beiden Elemente erhält man eine schwarze, glänzende Masse, die von konzentrierten Säuren, von Alkalien und Hydrosulfiden nur langsam angegriffen wird und die die Zusammensetzung AsSe besitzen soll[181]), ohne daß aber Dampfdichtemessungen klare Ergebnisse lieferten.

Das Arsentriselenid As_2Se_3 erhält man durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der Elemente. Die Verbindung hat den Charakter eines Säureanhydrids. Salze der selenoarsenigen Säure haben Muthmann und Clever[183]) dargestellt. Die Festlegung der Erstarrungskurve des Systems Ag_2Se — As_2Se_3 durch Pélabon[253, 268]) ergab die Verbindung $3Ag_2Se \cdot 4As_2Se_3$.

Verbindungen, in denen Sauerstoff des Arsentri- und -pentaoxyds nur zum Teil durch Se, zum andern Teil außerdem auch durch S ersetzt ist, sind ebenfalls bekannt[181, 187a]).

Antimonselenide.

Aus der Erstarrungskurve des Systems Sb—Se geht nach Parravano[334]) nur die Existenz der Verbindung Sb_2Se_3 hervor, während andere Forscher noch auf das Auftreten anderer Verbindungen geschlossen hatten. Pélabon[361, 301a]) hat durch thermoelektrische Messungen ebenfalls nur Sb_2Se_3 festgestellt. Selenoantimonite und -antimonate, sowie gemischte Oxyseleno- sowie Sulfoselenoantimonate, die z. B. dem Schlippeschen Salze $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ entsprechen, sind ebenfalls bekannt. Pélabon[268, 417]) hat thermoanalytisch die Verbindung $3Ag_2Se \cdot 4Sb_2Se_3$ aufgefunden.

Wismutselenide. Aus der Erstarrungskurve des Systems Bi — Se geht nach Parravano[334]) die Existenz der Verbindungen BiSe und Bi_2Se_3 hervor. Pélabon[268]) hat auf gleichem Wege die Verbindung $3Ag_2Se \cdot 4Bi_2Se_3$ erhalten.

Selen-Kohlenstoffverbindungen.

Selenkohlenstoff, CSe_2 ist bisher nur in Spuren dargestellt worden und daher so gut wie gar nicht bekannt. Die Schwierigkeit seiner Gewinnung und seine große Unbeständigkeit wird verständlich, wenn man die

thermochemischen Verhältnisse berücksichtigt. Schwefelkohlenstoff ist eine exotherme Verbindung, die nur unter Energieaufwand gewonnen werden kann und bei Zimmertemperatur freiwillig zu zerfallen sucht. Voraussichtlich ist dieses Zerfallsbestreben bei den entsprechenden Selen- und Tellurverbindungen noch größer. Rathke[71]) scheint sehr geringe Mengen Selenkohlenstoff erhalten zu haben, als er Phosphorpentaselenid mehrere Tage bei beginnender Rotglut mit feuchtem Tetrachlorkohlenstoff behandelte und das Destillat immer wieder von neuem reagieren ließ. v. Bartal[259]) erhielt ebenfalls nur Spuren, als er CCl_4 wiederholt über glühendes CdSe leitete. Der Geruch des CSe_2 erinnert in großer Verdünnung an den des Schwefelkohlenstoffs, bei größerer Konzentration ist er aber stechend und stark zu Tränen reizend. Nachgewiesen wurde der Selenkohlenstoff von beiden Forschern durch Einwirkung der Reaktionsprodukte auf alkoholische Kalilauge als selenoxanthogensaures Kalium $CSe(SeK)(OC_2H_5)$.

Kohlenoxyselenid, COSe. Diese, dem Kohlenoxysulfid COS entsprechende Verbindung wurde vielleicht von v. Bartal[259]) bei der Einwirkung von Phosgen auf glühendes Cadmiumselenid erhalten. Es entsteht hierbei nämlich ein selenhaltiges Gas, das bei —70° bis —80° noch nicht flüssig wird. Allerdings sollte man erwarten, daß der Siedepunkt des Kohlenstoffoxyselenids höher als der des Oxysulfids —47,5° liegt. Berthelot erhielt bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Selen geringe Mengen von Stoffen, die bei Rotglut wieder zerfielen.

Selenschwefelkohlenstoff, CSSe.. Wird im Schwefelkohlenstoff nur ein S-Atom durch Selen ersetzt, so muß sich eine Verbindung ergeben, die an Beständigkeit zwischen CS_2 und CSe_2 steht und daher isolierbar sein sollte. Die Untersuchungen von Stock und Willfroth[351]) haben denn auch zur Auffindung des Selenschwefelkohlenstoffs geführt. Sie ließen einen elektrischen Lichtbogen zwischen einer Selenkathode und einer Graphitanode unter Schwefelkohlenstoff brennen, ein Verfahren, das auch zur Auffindung des Tellurschwefelkohlenstoffes führte. Nach Entfernung der Nebenprodukte, wie C_3S_2, hinterblieb der Selenschwefelkohlenstoff als eine bei Zimmertemperatur gelbe, bei der Temperatur der flüssigen Luft aber weiße Flüssigkeit, die luftbeständig ist, zwiebelartig-stechend riecht und zu Tränen reizt. Der Siedepunkt liegt bei 84°, der Erstarrungspunkt bei —85°. Die Flüssigkeit brennt nicht, wohl aber die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit. Die Dichte bei 20° ist 1,979, das Brechungsvermögen bei 20° 1,7349. Bei höheren Temperaturen tritt allmählich eine Zersetzung unter Bildung von CS_2 ein. Gummi absorbiert die CSSe-Dämpfe unter Aufquellen ähnlich wie beim Schwefelkohlenstoff. In Wasser ist CSSe unlöslich, vermag sich aber mit CS_2 in allen Verhältnissen zu mischen. Durch Alkohol wird es zersetzt, wobei sich Se abscheidet und eine merkaptanähnlich riechende Flüssigkeit bildet. Bei Zimmertemperatur nimmt es etwa 0,7 Proz. Se und große Mengen S auf. Durch Quecksilber wird es allmählich verschmiert, durch HNO_3 wird es zersetzt. Mit Brom zersetzt sich CSSe zu einem dunkelbraunen Öl, mit Jod liefert es eine blutrote, mit 33 proz. Kalilauge eine im auffallenden Lichte grüne, im durchfallenden Lichte rötliche Lösung. Durch Licht, Wärme und längeres Aufbewahren wird es allmählich zersetzt.

Die Zusammensetzung des Selenschwefelkohlenstoffes wurde durch Überführung mittels alkoholischer Natronlauge in das monoselenoxanthogensaure

Natrium $CSe(SNa)(OC_2H_5)$ bewiesen. Dieses Salz ist gelb, kristallinisch und zerfließt an der Luft fast augenblicklich zu einer neutralen Flüssigkeit, die einen widerlichen, an das normale Xanthogenat erinnernden Geruch besitzt. Durch Säuren wird aus dem Na-Salze die freie Monoselenxanthogensäure $CSe(SH)(OC_2H_5)$ als schweres Öl abgeschieden, das beim Kochen unter Entwicklung eines scheußlichen Geruches und Abscheidung von Selen zersetzt wird.

Nachweis und Bestimmung des Selens.

Wenn Selen oder Selenverbindungen in der reduzierenden Lötrohrflamme auf Holzkohle erhitzt werden, so verbreiten sie einen charakteristischen Geruch nach faulendem Rettich, dessen Ursache bisher nicht erkannt werden konnte. In dem oberen Teile der Reduktionsflamme des Bunsenbrenners werden die Verbindungen des Selens zu dem Elemente reduziert, das an einem kalten Gegenstande als roter Beschlag kondensiert werden kann. Charakteristisch ist die kornblumenbis fahlblaue Färbung der Flamme durch Selenverbindungen. Bei einer Wasserstoff-Luftflamme, in die Se eingeblasen wurde, war der äußere Flammenmantel grünlich, der innere blau[392c]).

Selenige Säure und ihre Salze werden durch schweflige Säure, Hydrazin, Aldehyde und andere Reduktionsmittel bei Gegenwart von Salzsäure leicht unter Abscheidung von rotem Selen reduziert; Selensäure und ihre Salze müssen zunächst durch Kochen mit starker Salzsäure zu seleniger Säure reduziert werden. Auf diese Weise können nach Richards und Hoover[371]) noch 0,003 Proz. Se in Schwefelsäure nachgewiesen werden. Größere Mengen von Selen in konzentrierter Schwefelsäure lassen sich durch Vermischen mit etwas konzentrierter Ferrosulfatlösung nachweisen, wodurch rotes oder rotbraunes Selen ausgeschieden wird. Geringe Selenmengen werden mittels einer Auflösung von etwas Kodein in konzentrierter Schwefelsäure erkannt, die bei Anwesenheit von Selen grün gefärbt wird[16, 360a]). Auch Aspidospermin[382]) und andere Alkaloide sind vorgeschlagen worden. Wird selenhaltige konzentrierte Schwefelsäure mit raffiniertem Petroleum geschüttelt, so färbt sich dieses rot- bis schwarzbraun[308]). In roher Salzsäure gibt sich eine Beimengung von Selen häufig schon durch rötliche Farbe zu erkennen; bei längerem Stehen sammelt sich das Se als Niederschlag.

Im Gange der qualitativen Analyse wird aus den salzsauren Lösungen der selenigen und der Selensäure durch Schwefelwasserstoff ein hellgelbes Gemisch von Schwefel und Selen ausgeschieden, das in Schwefelammonium leicht löslich ist. Es findet sich daher das Selen dann neben Arsen, Antimon und Zinn und läßt sich durch Ansäuern wieder ausscheiden. Den Niederschlag kann man zum Nachweise des Selens mit Soda und Salpeter umschmelzen und die entstandene Selen- und Arsensäure aus der Schmelze mit kaltem Wasser ausziehen, worauf man die Selensäure durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure zu seleniger Säure reduziert und durch schweflige Säure oder durch Hydrazinhydrat als rotes Selen ausfällt.

Gewichtsanalytisch wird Selen am besten als graues, kristallinisches Selen bestimmt, das in einem Goochtiegel abfiltriert, bei 130⁰ bis 170⁰ getrocknet und dann gewogen werden kann. Selenige Säure und Selenite werden in Gegenwart von Salzsäure durch schweflige Säure oder durch Hydrazinhydrat zu rotem Selen reduziert, das durch Aufkochen in die graue, körnige, leicht filtrierbare Form verwandelt wird. Zu beachten ist dabei aber

nach Jul. Meyer[328, 329]) die Flüchtigkeit der selenigen Säure in Gegenwart von Salzsäure als Selentetrachlorid, weshalb Jul. Meyer und Jannek[326]) diese Bestimmung in einem besonderen Apparate vornehmen. Vgl. dazu auch Gutbier und Engeroff[356b]) und Garelli und Angeletti[453]). Selensäure und ihre Salze müssen zunächst durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in selenige Säure verwandelt werden, wobei auch wieder die Flüchtigkeit des $SeCl_4$ mit Wasserdämpfen zu berücksichtigen ist. Eine gewichtsanalytische Bestimmung der Selensäure als Bariumselenat läßt sich wegen der Löslichkeit dieses Salzes[442]) nicht durchführen. Die Salze des Selenwasserstoffs lassen sich durch Erwärmen mit Salpetersäure, in besonders schwierigen Fällen auch durch Kochen mit Königswasser in selenige Säure überführen, wobei wieder die Flüchtigkeit des $SeCl_4$ zu berücksichtigen ist. Die Salze der Selenocyanwasserstoffsäure werden durch Salzsäure unter Abscheidung von Selen zersetzt, so daß man dieses nach Umwandlung in die graue Modifikation durch Aufkochen leicht abfiltrieren und wägen kann.

Viele organische Selenverbindungen kann man durch Kochen mit starker Salpetersäure zerstören und das Selen dabei in selenige Säure verwandeln, die dann wie oben zu elementarem Se reduziert wird. Sehr beständige organische Selenverbindungen müssen im geschlossenen Rohr durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure zerstört werden[303]). Gelegentlich ist hierbei ein Zusatz von Silbernitrat empfohlen worden[217, 235]), wodurch sich schwerlösliches Silberselenit bildet, das dann zur Wägung gebracht werden kann. Die Bestimmung des Selens in organischen Verbindungen läßt sich auch mit der organischen Elementaranalyse verknüpfen. Ein mikroanalytisches Verfahren hat Wrede[411]) beschrieben.

Losana[454]) erhitzt Se-haltige organische und unorganische Stoffe mit Eisenpulver und Natriumbikarbonat, so daß sich Eisenselenid FeSe bildet, das dann durch Säuren zersetzt wird und H_2Se-haltigen Wasserstoff liefert. Dieser wird in Zinkacetatlösung geleitet, wodurch sich Zinkselenid ZnSe bildet, das mit überschüssiger Jodlösung versetzt wird. Ein Teil des Jods wird nach der Gleichung $ZnSe + 2\,J = ZnJ_2 + Se$ verbraucht, der Rest wird gegen Thiosulfat zurücktitriert.

Selensäure läßt sich auch maßanalytisch[172]) bestimmen, indem man sie durch Kochen mit starker Salzsäure reduziert und das entwickelte Chlor in Jodkaliumlösung auffängt, in der es mit Thiosulfat gemessen wird. Selenige Säure kann mit Kaliumpermanganat titriert werden: In die Lösung wird solange 0,1 n $KMnO_4$-Lösung gegeben, bis die Rotfärbung bestehen bleibt; der ausgeschiedene braune Niederschlag von MnO_2 wird durch titrierte Oxalsäure aufgelöst und der Überschuß der Oxalsäure bei 50^0 bis 60^0 mit Permanganat zurücktitriert. Auch durch unmittelbare Einwirkung der selenigen und der Selensäure auf Jodkaliumlösung und durch Zurücktitrieren des abgeschiedenen Jods lassen sich beide Säuren maßanalytisch bestimmen.

Auch die Schwefelsäuremenge, die sich beim Kochen von seleniger Säure mit schwefliger Säure nach der Gleichung

$$2\,H_2SeO_3 + 4\,SO_2 + 2\,H_2O = 2\,Se + 4\,H_2SO_4$$

bildet, läßt sich nach Rupp und Wegner[473]) titrieren, so daß damit ebenfalls ein volumetrisches Verfahren zur Bestimmung der selenigen Säure gegeben ist.

Eine elektrometrische Titration des Selendioxyds nach der Umsetzung mit Titantrichlorid nach der Gleichung

$$SeO_2 + 4\,TiCl_3 + 4\,HCl = 4\,TiCl_4 + Se + 2\,H_2O$$

schlagen Willard und Fenwick[468]) vor.

Zur kolorimetrischen Bestimmung sehr geringer Mengen von seleniger Säure reduzieren Jul. Meyer und Jannek[326]) mit dem Natriumsalz der hydroschwefligen Säure, wobei eine kolloidale Se-Lösung entsteht, aus deren Farbtiefe auf den Gehalt geschlossen wird. Noch empfindlicher ist ein Verfahren von Jul. Meyer und v. Garn[327]), bei dem selenige Säure auf Jodwasserstoff in Gegenwart von Gummi arabicum als Schutzkolloid einwirkt; es ließ sich so Selen noch in Verdünnungen bis zu 1:1000000 quantitativ bestimmen.

Eine gasvolumetrische Bestimmung der selenigen Säure beruht auf der Messung des Stickstoffvolumens, das bei der Reduktion der selenigen Säure durch Hydrazin nach der Gleichung

$$SeO_2 + H_2N \cdot NH_2 \rightarrow Se + 2H_2O + N_2$$

entwickelt wird. Strecker und S. Sartow[490]) titriren das unverbrauchte Hydrazin zurück.

Kritische Studien über die verschiedenen Selenbestimmungsverfahren bringen Congdon und Bray[491]).

Ein elektrolytisches Bestimmungsverfahren für Selen hat E. Müller[438]) ausgearbeitet (vgl. auch S. 740). Es ergab sich, daß das Selen kathodisch sich nur aus den Lösungen der selenigen Säure, nicht aber der Selensäure in Schwefelsäure abscheiden läßt. Das Abscheidungspotential aus der selenigen Säure liegt bei + 0,05 Volt. Da sich das zuerst abgeschiedene Selen aber in Form eines Diaphragmas um die Kathode lagert, so muß zur dauernden Ausscheidung größerer Selenmengen ein höheres Potential angewendet werden, nämlich ungefähr + 0,5 Volt. Die quantitative Bestimmung erfolgt zugleich mit der Ausscheidung einer bekannten Menge Kupfer. Man löst die selenige Säure in 2-n Schwefelsäure, so daß die Lösung höchstens 0 07 g Se enthält, fügt soviel $CuSO_4$ in 2-n H_2SO_4 hinzu, daß die Cu-Menge viermal so groß ist als die Se-Menge und elektrolysiert mit einem Paar konzentrischer Drahtnetzelektroden unter kräftiger Rührung 2 Stunden mit einem kurz geschlossenen Bleisammler. Wenn die anodische O_2-Entwicklung auf ein Minimum zurückgegangen ist und nach Zusatz von etwas Wasser keine Cu-Abscheidung mehr stattfindet, wird die Kathode in der üblichen Weise gewaschen, mit Alkohol gespült, getrocknet und gewogen. Nach Abzug der bekannten eingewogenen Cu-Menge ergibt sich das Selen. Liegt Selen als Selensäure vor, so muß diese zuerst durch Chlorwasserstoff zu seleniger Säure reduziert werden.

Um Selen quantitativ von anderen Elementen zu trennen, kann man sich seiner leichten Löslichkeit in Kaliumcyanid bedienen. Ferner wird die Trennung durch die leichte Oxydierbarkeit des Selens zum Dioxyd durch Salpetersäure und die leichte Reduzierbarkeit durch SO_2 usw. in vielen Fällen ermöglicht. Auch die Flüchtigkeit des $SeCl_4$ bei der Chlorierung im Chlorstrom führt häufig zum Ziele. So trennen Lenher und Smith[492]) z. B. Selen und Tellur voneinander. Ein etwas anderes Verfahren haben Lenher und Kao[493]) eingeschlagen. Selbst die Flüchtigkeit des elementaren Selens läßt sich bei gewissen Sublimationsverfahren verwenden, um das Selen aus Mineralien herauszuholen und von anderen Stoffen zu trennen[338]).

Literatur.

1818.

1) Berzelius, Schweigg. Journ. **23**, 309, 430; Ann. chim. phys. [2] **9**, 225, 239, 356.

1820.

2) Gmelin, Gilberts Ann. **65**, 206.

1821.

3) Buch und Wöhler, Gilberts Ann. **69**, 264.

1822.

4) Berzelius, Schweigg. Journ. **34**, 7.

1823.

5) Schrattenbach, Schweigg. Journ. **38**, 231.
6) Scholz, Schweigg. Journ. **38**, 231.
7) Pleischl, Schweigg. Journ. **38**, 348.
8) Lewenan, Abhandlung über das Selen, Wien.

1825.

9) Stromeyer, Pogg. Ann. **2**, 403, 410.
10) Zinken und Rose, Pogg. Ann. **3**, 271.

1826.

11) Berzelius, Pogg. Ann. **7**, 242; **8**, 423.
12) Seebeck, Pogg. Ann. **6**, 155.

1827.

13) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **9**, 623.
14) Magnus, Pogg. Ann. **10**, 491.
14a) Fischer, Pogg. Ann. **10**, 152.

1828.

15) Tiemann und Marx, Schweigg. Journ. **54**, 224.
16) Magnus, Pogg. Ann. **14**, 328.

1829.

17) Magnus, Pogg. Ann. **17**, 521.

1831.

18) v. Meyer, Kastners Arch. **6**, 332.

1833.

19) Joß, Schweigg. Journ. **69**, 333.
20) H. Rose, Pogg. Ann. **27**, 575.

1836.

21) del Rio, Pogg. Ann. **39**, 526; Phil. Mag. **8**, 261.

1839.

22) H. Rose, Pogg. Ann. **46**, 315.
23) Kersten, Pogg. Ann. **46**, 265; Kastners Arch. **14**, 127.

1840.

24) Fröbel, Pogg. Ann. **49**, 590.

1841.

25) Fr. Wöhler und Dian, Lieb. Ann. **40**, 1.

1842.

26) Sandorfy und Otto, Lieb. Ann. **42**, 345.

1843.

27) Berzelius, Ann. chim. phys. [3] **9**, 225.

1844.

28) Berzelius, Lieb. Ann. **49**, 253.

1845.

29) Rieß, Pogg. Ann. **64**, 50.

1847.

30) Sacc, Ann. chim. phys. [3] **21**, 121.

1848.

31) Schaffgotsch, Journ. f. prakt. Chem. **43**, 308.

1849.

32) Linnemann, Lieb. Ann. **70**, 47.

1851.

33) Hittorf, Pogg. Ann. **84**, 214.
34) Crookes, Lieb. Ann. **78**, 177.

1852.

35) Serullas. Ann. chim. phys. [3] **35**, 349.
36) Corenwinder, Ann. chim. phys. [3] **34**, 77.

1855.

37) Bödeker, Lieb. Ann. **94**, 356.
38) Mitscherlich, Sitzungsber. Preuß. Akad. **1855**, 409.

1856.

39) Mitscherlich, Ann. chim. phys. [3] **46**, 301.
40) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **46**, 281; Pogg. Ann. **98**, 418.

1857.

41) Böttger, Arch. d. Pharm. [2] **90**, 298.
42) Oppenheim, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 279.
43) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] **49**, 473.

1858.

44) Knox, Phil. Mag. **16**, 192.

1859.

45) Weber, Pogg. Ann. **108**, 615.
46) Rose, Pogg. Ann. **107**, 186.
47) Schjellerup, Lieb. Ann. **109**, 125.

1860.

48) Wöhler und Uelsmann, Lieb. Ann. **116**, 122.
49) Kemper, Arch. d. Pharm. [2] **101**, 26.
50) Wohlwill, Lieb. Ann. **114**, 169.
51) v. Hauer, Wien. Akad. Ber. **39**, 299.
52) Deville und Troost, Ann. chim. phys. [3] **58**, 257.
53) Espenschied, Lieb. Ann. **113**, 101.

1861.

54) Cloez, Bull. soc. chim. **11**, 112.
55) Fabian, Lieb. Ann. Supplem. **1**, 243.
56) Rose, Pogg. Ann. **113**, 472.

1862.

57) Phipson, Chem. News **5**, 337.

1863.

58) Deville und Troost, Bull. soc. chim. **5**, 434; Compt. rend. **56**, 891.

1864.

59) Domeyko, Ann. d. Mineral. [6] **5**, 458.
60) Baudrimont, Ann. chim. phys. [4] **2**, 5.
61) Hahn, Journ. f. prakt. Chem. **93**, 430.

1865.

62) Rathke, Journ. f. prakt. Chem. **95**, 1; **97**, 56.
63) Neumann, Pogg. Ann. **126**, 123.
64) R. Weber, Pogg. Ann. **125**, 78.

1866.

65) Schneider, Pogg. Ann. **128**, 327; **129**, 450, 627.

1867.

66) Hautefeuille, Bull. soc. chim. [2] **7**, 198; Compt. rend. **64**, 610.

1868.

67) Nordenskiöld, Lieb. Ann. **145**, 127.
68) Bettendorf und Wüllner, Pogg. Ann. **133**, 293, 309.
69) Scheurer-Kestner und Rosenstiehl, Bull. soc. chim. [2] **9**, 43.

1869.

70) Thomsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **2**, 598.
71) Rathke, Lieb. Ann. **152**, 188; Journ. f. prakt. Chem. **108**, 235, 321.
72) Fizeau, Pogg. Ann. **138**, 26; Compt. **68**, 1125.

1870.

73) Rathke, Pogg. Ann. **141**, 590.
74) Bettendorf und vom Rath, Pogg. Ann. **139**, 329.
75) Violette, Ber. Dt. Chem. Ges. **3**, 421; Compt. rend. **70**, 729.
76) Michaelis, Jenaische Zeitschr. **6**, 79; Zeitschr. f. Chem. [2] **6**, 460.
77) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **139**, 182.
78) Topsoe, Tidskrift for Chemi og Phys. **1870**, 9, 245.

1871.

79) Sirks, Pogg. Ann. **143**, 429.
80) Guyot, Compt. rend. **72**, 685.
81) Ditte, Compt. rend. **73**, 625, 660; Journ. f. prakt. Chem. [2] **4**, 289.

1872.

82) Ditte, Ber. Dt. Chem. Ges. **5**, 387; Annal. scient. Ecole norm. [2] **1**, 302.

1873.

83) von Gerichten, Lieb. Ann. **168**, 214.
84) Pettersson, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 1466; Zeitschr. f. analyt. Chem. **1873**, 287.
85) Thomsen, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 713.
86) May und W. Smith, Ber. Dt. Chem. Ges. **6**, 204; Dingl. polyt. Journ. **207**, 512; Sill. Amer. Journ. Science [3] **5**, 301.
87) Sale, Pogg. Ann. **150**, 333; Proc. Roy. Soc. **21**, 283.
88) Topsoe und Christiansen, Pogg. Ann. Ergänzbd. **6**, 499.

1874.

89) Earl of Rosse, Phil. Mag. [4] **47**, 161.
90) Nilson, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1719.
91) Rammelsberg, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 669; Pogg. Ann. **152**, 151.
92) von Gerichten, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 26.
93) Jackson, Ber. Dt. Chem. Ges. **7**, 1277.

1875.

94) Berthelot, Compt. rend. **80**, 516.
95) Weber, Pogg. Ann. **156**, 547.
96) Siemens, Pogg. Ann. **156**, 334; Berl. Akad. Ber. **1875**, 280; Dingl. polyt. Journ. **217**, 61.
97) Adams, Proc. Roy. Soc. **23**, 535; Pogg. Ann. **159**, 629.

1876.

98) Debray, Ber. Dt. Chem. Ges. **9**, 851.
99) Draper und Moos, Chem. News **33**, 1.
100) Siemens, Pogg. Ann. **159**, 117; Sitzungsber. Preuß. Akad. **1876**, 95.
101) Berthelot, Compt. rend. **82**, 1360; Bull. soc. chim. [2] **26**, 101.
102) Pieverling, Ber. Dt. Chem. Ges. **9**, 1469.
103) Pettersson, Ber. Dt. Chem. Ges. **9**, 1676.
104) Adams, Chem. News **33**, 113; Proc. Roy. Soc. **24**, 163; **25**, 113; Pogg. Ann. **159**, 629.
105) Ditte, Ber. Dt. Chem. Ges. **9**, 1130, 1432; Compt. rend. **83**, 56, 223.

1877.

106) Becquerel, Ann. chim. phys. [5] **12**, 5.
107) Forßmann, Wied. Ann. **2**, 513.
108) Siemens, Wied. Ann. **2**, 521; Sitzungsber. Preuß. Akad. **1877**, 299.
109) Rößler, Zeitschr. f. analyt. Chem. **1877**, 363; Lieb. Ann. **180**, 240.
109a) Spring, Bull. Acad. Belge [3] **2**, 88.

1878.

110) Clausnizer, Ber. Dt. Chem. Ges. **11**, 2010; Diss. Tübingen.
111) Gore, Proc. Roy. Soc. **27**, 513.
112) Sabine, Phil. Mag. [5] **5**, 401.

1879.

113) Clausnizer, Lieb. Ann. **196**, 265.
114) Nordström, Ber. Dt. Chem. Ges. **12**, 1723.
115) Sendtner, Lieb. Ann. **195**, 325.

1880.

116) Jannuario, Gazz. chim. ital. **10**, 46.
117) Schucht, Chem.-Ztg. **1880**, 292; Berg- u. Hüttenmänn. Ztg. **39**, 121.
118) Blondlot, Compt. rend. **11**, 882.
119) Etard und Moissan, Ber. Dt. Chem. Ges. **13**, 1862; Bull. soc. chim. [2] **34**, 69.

1881.

120) Obach, Wied. Ann. Beibl. **5**, 139; Nature **22**, 496.
121) Bornträger, Dingl. polyt. Journ. **242**, 55.
122) Cameron und Davy, Chem. News **44**, 63.

1882.

123) Verneuil, Bull. soc. chim. [2] **38**, 548.
124) Kienlen, Ber. Dt. Chem. Ges. **15**, 1753; Bull. soc. chim. [2] **37**, 440.
125) Mailfert, Compt. rend. **94**, 1186.
126) de Forcrand, Compt. rend. **95**, 129.
127) J. Thomsen, Thermochem. Untersuchungen, Leipzig 1882—1886.

1883.

128) van Assche, Compt. rend. **97**, 838.
129) Lunge, Chem. Ind. **1883**, 128.
130) Bornträger, Dingl. polyt. Journ. **248**, 505; Chem. Ind. **6**, 160.
131) Berthelot und Vieille, Ber. Dt. Chem. Ges. **16**, 382; Compt. rend. **96**, 213.
132) Schucht, Zeitschr. f. analyt. Chem. **1883**, 485.

1884.

133) Hesehus, Wied. Ann. Beibl. **8**, 859.
134) Evans und Ramsay, Journ. Chem. Soc. **45**, 62.

1885.

135) Rathke, Ber. Dt. Chem. Ges. **18**, 1534.
136) Schulze, Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 390; Ber. Dt. Chem. Ges. **18**. 655.
137) Lehmann, Mager und Johns, Amer. Chem. Journ. **7**, Juli.
138) Divers und Shimidzu, Ber. Dt. Chem. Ges. **18**, 1212.
139) Verneuil, Bull. soc. chim. [2] **41**, 18.
140) Bidwell, Chem. News **51**, 261, 310; Phil. Mag. [5] **20**, 178.

141) Lindet, Compt. rend. **101**, 1492.
142) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 500.

1886.

143) Weber, Ber. Dt. Chem. Ges. **19**, 3185.
143a) Divers und Shimose, Journ. Chem. Soc. **45**, 194; Chem. News **49**, 212.
144) Fabre, Ber. Dt. Chem. Ges. **19**, 524; Compt. rend. **103**, 131.
145) Verneuil, Ann. chim. phys. [6] **9**, 289.
146) Stolte, Ber. Dt. Chem. Ges. **19**, 1577.
147) W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [2] **33**, 352.

1887.

148) Bellati und Lussana, Zeitschr. f. Krist. **14**, 505; Gazz chim. ital. **17**, 391.
148a) Michaelis und Landmann, Lieb. Ann. **241**, 150.
148b) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **10**, 485.

1888.

149) Uljanin, Wied. Ann. **34**, 241.
150) Macallan und Cameron, Proc. Roy. Soc. **44**, 112.
151) Etard, Compt. rend. **106**, 742.

1889.

152) Cameron und Macallan, Chem. News **59**, 207.
153) Bartlett, Journ. Soc. Chem. Ind. **8**, 896.
154) Wyrouboff, Bull. soc. chim. [3] **2**, 501.
155) Righi, Wied. Ann. **36**, 464.

1890.

156) Muthmann, Zeitschr. f. Krist. **17**, 353.
157) Cameron und Macallan, Proc. Roy. Soc. **46**, 32.
158) Chabrié, Ann. chim. phys. [6] **20**, 202; Compt. rend. **110**, 460.
159) Hinsberg, Lieb. Ann. **260**, 40.
160) Olszewski, Bull. Internat. Acad. Cracovie, Februar 1890.

1891.

161) Petersen, Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 613.
162) Vernon, Chem. News **64**, 54.
162a) Bidwell, Phil. Mag. [5] **31**, 251.

1892.

163) Cameron, Chem. News **66**, 271.
164) Pope und Neville, Proc. Chem. Soc. **18**, 198.

1893.

165) Muthmann und Schäfer, Ber. Dt. Chem. Ges. **26**, 1008.
166) Péchard, Compt. rend. **117**, 104.

1894.

167) Gladstone und Hibbert, Journ. Chem. Soc. **67**, 846.
168) Zoppellari, Atti Accad. Lincei [6] **3**, II, 330.
169) Töpler, Wied. Ann. **53**, 343.

1895.

170) Warren, Chem. News **71**, 249.
171) Le Chatelier, Compt. rend. **121**, 325.
172) Gooch und Evans, Amer. Journ. science [3] **50**, 400.
173) Gibbs, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 167.
174) Bidwell, Phil. Mag. [5] **40**, 233.
174a) Minchin, Proc. Roy. Soc. **58**, 142; **59**, 231.

1896.

175) Tutton, Proc. Chem. Soc. **1896/97**, Nr. 180.
176) Metzner, Compt. rend. **123**, 1061.
177) Besson, Compt. rend. **124**, 151.
178) H. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 385.
179) Muthmann und Clever, Zeitschr. f. anorg. Chem. **10**, 117.

1897.

180) Tschermak, Mineralogie **1897**, 561.
181) E. Szarvasy, Ber. Dt. Chem. Ges. **30**, 1244, 1343.
182) E. Beckmann und Pfeiffer, Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 615.
183) Muthmann und Clever, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**. 191.
184) G. Tammann, Wied. Ann. **62**, 280.
185) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. **22**, 294.
186) Peirce, Zeitschr. f. anorg. Chem. **13**, 121.
187) Tutton, Zeitschr. f. Kristall. **29**, 63.
187a) Messinger, Ber. Dt. Chem. Ges. **30**, 805.

1898.

188) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig.
189) Metzner, Ann. chim. phys. [7] **15**, 231.
190) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 555.
191) Pélabon, Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 659.
192) Jannasch und Müller, Ber. Dt. Chem. Ges. **31**, 2377.
193) Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. [2] **57**, 347.
194) Groth, Tabell.-Übersicht der Mineralien **1898**, 14.
194a) Agostini, Nuova Cimento **8**, 81.

1899.

195) Matteucci und Giustiniani, Rendic. Accad. Napoli [3a] **3**, 100.
197) Le Chatelier, Compt. rend. **129**, 282.
198) Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 429.
199) Duhem, Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 711.
200) Weinland und Alfa, Zeitschr. f. anorg. Chem. **21**, 43.
201) Divers und Haga, Proc. Chem. Soc. **15**, 101.
202) Perreau, Compt. rend. **129**, 956.
203) St. Meyer, Wien. Monatshefte **20**, 369.
204) Norton jr., Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 225.

1900.

205) Muthmann und Schroeder, Ber. Dt. Chem. Ges. **33**, 1765.
206) Guichard, Bull. soc. chim. [3] **23**, 147.
207) Saunders, Journ. Phys. Chem. **4**, 474.
208) Norris und Fay, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 119.
209) Pouget, Compt. rend. **130**, 1133.
209a) Moissan, Le Fluor et ses Composés, Paris, 1899.

1901.

210) Bloch, Compt. rend. **132**, 914.
211) Dennis und Brown, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 358.
212) Krafft und Steiner, Ber. Dt. Chem. Ges. **34**, 560.
212a) Rosenheim und Tunnicliffe, The Lancet **1901**, 2. Febr.
212b) Giltay, Physik. Ztschr. **2**, 675.

1902.

213) Jul. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 258; **31**, 399.
214) Gutbier, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 106.
215) Ruhmer, Das Selen, Berlin; Physik. Zeitschr. **3**, 471.
216) D. Berthelot, Compt. rend. **134**, 705.
217) Frerichs, Arch. Pharm. **240**, 656.
218) de Forcrand und Fonzès-Diacon, Compt. rend. **134**, 171; Ann. chim. phys. [7] **26**, 247.
218a) Hall und Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 918.
219) Ringer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 183.
220) Pope und Neville, Journ. Chem. Soc. **81**, 1557.
221) Gutbier und Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **32**, 292.
222) Pocchettino, Atti Accad. Lincei [5] **11**, 1, 286.
223) Wood und Pfund, Phil. Mag. [6] **3**, 607.

1903.

224) Jul. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **34**, 51.
225) Hopius, Journ. Russ. physik.-chem. Gesell. **35**, 581.
226) van Aubel, Physik. Zeitschr. **4**, 807; Compt. rend. **136**, 929, 1189.
227) Griffiths, Compt. rend. **137**, 647.
228) Smith und Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. **42**, 469.
229) E. Müller, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 4262.
230) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 201.
230a) Pirani, Dissert. Berlin.
231) Rathke, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 600.
232) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281.
233) Jul. Meyer, Habilitationsschrift Breslau.
234) Krafft und Merz, Ber. Dt. Chem. Ges. **36**, 4346.
234a) Giltay, Physik. Zeitschr. **4**, 287.
234b) Schmidt, Ann. Physik [4] **11**, 114.

1904.

235) Jul. Meyer und Becker, Ber. Dt. Chem. Ges. **37**, 2550.
236) Berndt, Physik. Zeitschr. **5**, 121, 289.
237) Gutbier und Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **42**, 325.
238) Gutbier, Metzner und Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **41**, 291.
239) W. Biltz, Ber. Dt. Chem. Ges. **37**, 1097.
239a) Pfund, Phil. Mag. [6] **7**, 26.
239b) Amaduzzi, Il selenio, Bologna.

1905.

240) Weidert, Wied. Ann. **18**, 811.
241) Smith und Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 602.
242) Cholodny, Journ. Russ. physik.-chem. Gesell. **38**, 127.
243) Hesehus und Georgiewski, Journ. Russ. physik.-chem. Gesell. **37**, 29.
244) Gutbier und Lohmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **43**, 384.
245) Oechsner de Coninck, Bull. Acad. Belge **1905**, 150.
246) Simon, Wien. Monatsh. **26**, 959.
247) Paal und Koch, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 526.
248) Oechsner de Coninck und Chauvenet, Compt. rend. **141**, 1234.
249) E. Müller und Nowakowski, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 3779; Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 931.
250) Gouy, Zeitschr. f. Hygiene **51**, 65.
251) Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 813.
252) Prandtl und Lustig, Ber. Dt. Chem. Ges. **38**, 1307.
253) Pélabon, Compt. rend. **142**, 207.
254) Chrétien, Compt. rend. **142**, 1339.
254a) Hundeshagen, Chem. Ztg. **29**, 799.

1906.

255) Oechsner de Coninck und Chauvenet, Bull. Acad. Belge **1906**, 51, 504.
256) Raupp, Journ. f. Gasbeleuchtung **49**, 603.
257) Littmann, Zeitschr. f. angew. Chem. **19**, 1039, 1081.
258) Cohn, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 537; Proc. Roy. Soc. **77** A, 148.
259) Bartal, Chem.-Ztg. **30**, 810, 1044.
259a) Hesehus, Physik. Zeitschr. **7**, 163.
260) Lebeau, Compt. rend. **144**, 1042, 1347.
261) Prideaux, Journ. Chem. Soc. **89** A, 316.
262) Ramsay, Compt. rend. **144**, 1196; Journ. Chem. Soc. **89** A, 316.
263) Krafft und Stöcker, Ber. Dt. Chem. Ges. **39**, 2200.
264) Smith und Holmes, Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 257.
265) Lenher und Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 516.
265a) Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **15**, I, 711.
266) E. Beckmann und Geib, Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 96.
267) v. Schrott, Wien. Akad. Sitz.-Ber. **115**, II A, 1031; Physik. Zeitschr. **8**, 42.
267a) Smiles und Hilditch, Proc. Chem. Soc. **23**, 12.

1907.

268) Pélabon, Compt. rend. **146**, 975.
268a) Vonwiller und Mason, Proceed. Roy. Soc. **79**, 175.
269) A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 257.
269a) Lenher und Wolesensky, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 215.
270) Oechsner de Coninck und Raynaud, Bull. Acad. Belge **1907**, 365.
271) V. Lenher und North, Journ. Amer. Chem. Soc. **29**, 33.
272) J. Messerschmitt, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **5**, 249.
273) Cuthbertson und Metcalfe, Proc. Roy. Soc. **79** A, 202.
274) Lebeau, Compt. rend. **145**, 190.
275) R. Marc, Die physik.-chem. Eigenschaften des Selens, Leipzig **1907** (vgl. auch Ber. Dt. Chem. Ges. **39**, 698; Zeitschr. f. anorg. Chem. **37**, 459; **48**, 394; **50**, 446; **53**, 298).
276) Chabrié, Bull. soc. chim. [4] **2**, 803.
277) Bodenstein und Fink, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 46.
278) Th. W. Richards, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 519; Richards, Stull und Brink, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 100.
279) Glauser, Chem.-Ztg. **31**, 630.
279a) Pocchettino und Trabacchi, Nuov. Cim. **13**, 286.
279b) Threlfall, Proceed. Roy. Soc. A. **79**, 167.

1908.

280) Paterno, Atti Acad. Lincei [5] **17**, II, 627.
281) v. Wartenberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 320.
282) Chabrié, Bull. soc. chim. [4] **4**, 178.
282a) Ries, Physik. Zeitschr. **9**, 228 und 569.
283) Pellini und Pedrina, Atti Acad. Lincei [5] **17**, II, 78.
284) Kremann und Hofmeier, Wien. Monatshefte **29**, 1111.
285) Taboury, Bull. soc. chim. [4] **5**, 865.
286) Carnevali, Atti Acad. Lincei [5] **17**, II, 385.
287) Palazzo und Maggiacomo, Atti Acad. Lincei [5] **17**, I, 432.
288) Marino, Atti Acad. Lincei [5] **17**, I, 858.
289) Olivari, Atti Acad. Lincei [5] **17**, II, 389.
290) Oechsner de Coninck und Raynaud, Bull. Acad. Belg. **1908**, 57.
290a) Mathews, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 1374.
290b) Sperling, Dissert. Göttingen.

1909.

291) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 289; **70**, 1.
292) W. Prandtl und Borinski, Zeitschr. f. anorg. Chem. **62**, 237.
292a) Pfund, Physik. Zeitschr. **10**, 340.
293) Diemer und Lenher, Journ. Phys. Chem. **13**, 505.
294) Olivari, Atti Acad. Lincei [5] **18**, I, 465; II, 94, 264.
295) Kruyt, Zeitschr. f. anorg. Chem. **64**, 305.
295a) Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **18**, II, 279.
295b) Wuyts und Stewart, Bull. Soc. Chim. Belg. **23**, 9.
295c) Chiarini, Atti Accad. Lincei [5] **18**, I, 246.
295d) Klason, Papierzeitung **35**, 374, 415.

1910.

296) Fr. Ephraim und Majler, Ber. Dt. Chem. Ges. **43**, 277.
297) Pougnet, Journ. Pharm. Chim. [7] **2**, 540.
298) F. C. Brown, Physik. Zeitschr. **11**, 481 und 482.
299) Mixter, Sill. Amer. Journ. science [4] **29**, 488.
300) Klein, Zeitschr. f. angew. Chem. **23**, 1504.
300a) Goldhammer, Zeitschr. f. physik. Chem. **71**, 577.
300b) Coste, Compt. rend. **149**, 674.
300c) Luterbacher, Ann. d. Phys. [4] **33**, 1392.
301) Espil, Bull. soc. chim. [4] **7**, 155; Compt. rend. **152**, 378.
301a) Pélabon, Compt. rend. **153**, 343.

1911.

302) Ries, Physik. Zeitschr. **12**, 480, 522; Ann. d. Phys. [4[**36**, 1055.
303) Honda, Ann. d. Phys. [4] **32**, 1027.
304) Gutbier und Grünewald, Journ. f. prakt. Chem. [2] **85**, 321.
305) Marino und Squintani, Atti Accad. Lincei [5] **20**, I, 447; II, 666.
306) Beatty, Proceed. Cambridge Phil. Soc. **16**, 46.
307) Pistschimuka, Journ. f. prakt. Chem. [2] **84**, 746.
307a) Klaer, Diplom-Arbeit Dresden.
308) Schulz, Chem.-Ztg. **35**, 1129.

1912.

308a) Hempel und Weber, Zeitschr. f. anorg. Chem. **77**, 48.
309) Pistschimuka, Journ. Russ. phys.-chem. Gesell. **44**, 1406.
310) Kohlschütter und Ehlers, Zeitschr. f. Elektrochem. **13**, 373.
311) Preuner und Brockmüller, Zeitschr. f. physik. Chem. **81**, 129.
312) Merwin und Larsen, Sill. Amer. Journ. science [4] **34**, 42.
313) Kraze, Sprechsaal **45**, 214, 227.
314) Fenaroli, Chem.-Ztg. **36**, 1149; Sprechsaal **45**, 659.
314a) Bruylants und Bytebier, Bull. Acad. Belge **1912**, 856.
315) Kaempf, Physik. Zeitschr. **13**, 689.
316) Pauli, Ann. d. Phys. [4] **38**, 870.
317) Pélabon, Compt. rend. **174**, 1414.
318) Zoltan, Physik. Zeitschr. **13**, 454.
318a) Pfund, Physik. Zeitschr. **13**, 507 und 870.
319) Olivari, Atti Accad. Lincei [5] **21**, I, 718.
320) Amaduzzi, Physik. Zeitschr. **13**, 165.
321) Königsberger und Küpferer, Ann. d. Phys. [4], **37**, 601.
322) Rolla, Atti Accad. Lincei [5] **21**, II, 278, 463; Gazz. chim. **42**, II, 432.
323) Marino und Toninelli, Atti Accad. Lincei [5] **21**, II, 98.
323a) Leduc, Compt. rend. **155**, 206.
323b) Fournier d'Albe, Proc. Roy. Soc. A **86**, 452.

1913.

324) Jul. Meyer und Jannek, Zeitschr. f. anorg. Chem. **83**, 57; Ber. Dt. Chem. Ges. **46**, 2876.
325) Jul. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **46**, 3089.
326) Jul. Meyer und Jannek, Zeitschr. f. analyt. Chem. **52**, 534.
327) Jul. Meyer und v. Garn, Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**, 29.
328) Jul. Meyer, Zeitschr. f. analyt. Chem. **53**, 145.
329) Gutbier und Engeroff, Zeitschr. f. analyt. Chem. **54**, 193.
330) Beckmann und Hanslian, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 221; Beckmann Berl. Akad. Ber. **1913**, 886.
331) Beckmann und Liesche, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 31.
332) Gripenberg, Physik. Zeitschr. **14**, 123.
333) Guilleminot, Compt. rend. **113**, 1155.
334) Parravano, Gazz. chim. it. **43**, I, 201, 210.
335) Dewar, Proc. Roy. Soc. **89** A, 158.
336) Steubing, Phys. Zeitschr. **14**, 887.
337) Pascal, Compt. rend. **156**, 1904.
337a) Blumenthal, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 161.
337b) Fournier d'Albe, Proc. Roy. Soc. A **89**, 75.
338) Joly, Phil. Mag. [6] **27**, 1.
339) Marc und Berger, Zeitschr. f. anorg. Chem. **85**, 65, 75.
340) Foersterling und Fréedericks, Ann. d. Phys. [4] **43**, 1227.
341) Beckmann, Grünthal und Faust, Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 97, 227.
342) Brenck, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 448.
343) Cornec, Ann. chim. phys. [8] **27**, 697; **29**, 491; **30**, 63.
345) Diestelmeier, Physik. Zeitschr. **14**, 1000.
346) Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. **156**, 889.
347) Barkla und Philpot, Phil. Mag. [6] **25**, 832.

348) Beckmann und Faust, Zeitschr. f. anorg. Chem. **84**, 103.
349) Glauser, Zeitschr. f. anorg. Chem. **80**, 277.
349a) Bruner, Zeitschr. f. Elektrochem. **19**, 861.
349b) Nicholson, Physik. Zeitschr. **14**, 1210 und 1212.

1914.

350) Pieroni und Coli, Gazz. chim. it. **44**, II, 349.
351) Stock und Willfroth, Ber. Dt. Chem. Ges. **47**, 144.
352) Twiss, Journ. Chem. Soc. **105**, 36.
353) Fenaroli, Kolloid-Zeitschr. **16**, 53; Chem.-Ztg. **38**, 177; Sprechsaal **47**, 183, 203.
354) Olivari, Atti Accad. Lincei [5] **23**, I, 41.
355) Tschugajew und Chlopin, Zeitschr. f. anorg. Chem. **86**, 241.
356) Gutbier und Engeroff, Zeitschr. f. anorg. Chem. **89**, 307; Kolloid-Zeitschr. **15**, 193, 210.
356a) Ancel, Bull. Soc. chim. [4] **17**, 10.
356b) Gutbier und Engeroff, Zeitschr. analyt. Chem. **54**, 193.
357) Tschugajew und Chlopin, Ber. Dt. Chem. Ges. **47**, 1269.
358) Pascal, Compt. rend. **158**, 1895.
359) Gripenberg, Physik. Zeitschr. **15**, 462.
360) Abonnenc, Compt. rend. **159**, 41.
360a) Schmidt, Arch. Pharm. **252**, 161.
361) Pélabon, Compt. rend. **158**, 1669.
362) Brown und Sieg, Phil. Mag. [6] **28**, 497.
362a) Berger, Zeitschr. anorg. Chem. **85**, 75.
362b) Witt, Silikat-Zeitschr. **2**, 177.

1915.

363) Jul. Meyer und Heider, Ber. Dt. Chem. Ges. **48**, 1154.
364) Brown, Physical. Review [2] 4, 85; N. Jahrb. f. Mineral. **1915**, II, 20.
365) Diestelmeier, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **15**, 18.
366) Voltz, Physik. Zeitschr. **16**, 300.
367) Moles, Journ. chim. phys. **13**, 207.
368) Prandtl, Zeitschr. f. anorg. Chem. **93**, 45.
369) Hillebrandt, Merwin und Wright, Proc. Amer. Phil. Soc. **33**, 35; Zeitschr. f. Krist. **54**, 209.
370) Hradecky, Wien. Monatshefte **36**, 289.
371) Richards und Hoover, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, I, 108.
372) Wright, Journ. Chem. Soc. **107**, 1527.
373) Strecker und Willing, Ber. Dt. Chem. Ges. **48**, 196.

1916.

373a) Fürstenau, Verh. Dt. Phys. Ges. **18**, 184.
374) Curtiss und Burns, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 33.
375) Guth, Zentralblatt Bakter. Parasit.-Kunde **77**, I, 487.
376) Benger, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2171, 2179.
376a) Brown, Sill. Amer. Journ. Science [4] **42**, 132.
376b) Oechsner de Coninck und Chauvenet, Ann. chim. anal. **21**, 114.

1917.

377) Kieser, Photogr. Korrespondenz **55**, 9.
378) Reichinstein, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **17**, 63.
379) Hartmann, Elektrochem. Zeitschr. **24**, 121.
380) Beckmann und Platzmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **102**, 201, 215.
381) Hradecky, Österr. Chem.-Ztg. [2] **20**, 43.
381a) Greinacher, Verh. Dt. Physik. Ges. **19**, 55.

1918.

382) Palet, Ann. chim. analyt. **23**, 25.
383) v. Konek und Schleifer, Ber. Dt. Chem. Ges. **51**, 842.
384) Boggs, Journ. Ind. Eng. Chem. **10**, 117.
385) Gaßmann, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **100**, 209.

386) Schäfer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **104**, 212.
387) Gripenberg, Physik. Zeitschr. **19**, 429.
388) van Laar, Zeitschr. f. anorg. Chem. **104**, 105.
389) Lennan und Young, Phil. Mag. [6] **36**, 450.
390) v. Konek, Ber. Dt. Chem. Ges. **51**, 872.
391) Dennis und Koller, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 949.
392) Tutton, Proc. Roy. Soc. **94** A, 352.
392a) Fritsch, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **104**, 59.
392b) Gaßmann, Helv. Chim. Acta **1**, 52.
392c) Papish, Journ. Phys. Chem. **22**, 430, 640.

1919.

393) Jul. Meyer, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 80.
394) Hinsberg, Ber. Dt. Chem. Ges. **52**, 21.
395) Aurén, Phil. Mag. [6] **37**, 165.
396) Müller, Chem.-Ztg. **43**, 843.
398) Ancel, Chimie et Industrie **2**, 73.
398a) Fr. Köhler, Elektrotech. Zeitschr. **40**, 104.
399) Hanzlik und Tarr, Journ. Pharm. and Exp. Therap. **14**, 221.
400) Anschütz, Ber. Dt. Chem. Ges. **52**, 1860.
401) Vonwiller, Nature **104**, 347.
402) Rankine, Phil. Mag. [6] **39**, 482.
403) Duane und Kang-Fu-Hu, Physical Review [2] **14**, 516.
404) Gaßmann, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **108**, 30; **109**, 86.
404a) Merriss und Binder, Eng. Mining Journ. **106**, 443.
404b) Tammann, Zeitschr. anorg. Chem. **107**, 1.

1920.

405) Heath und Simon, Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 1100.
406) Nannei, Il Nuovo Cimento [6] **20**, 185.
407) Mc Mahon, Physical Review [2] **16**, 558.
408) Gripenberg, Zeitschr. f. Feinmechanik **28**, 49.
409) Datta, Phil. Mag. [6] **42**, 463.
410) Korn, Dingl. polyt. Journ. **335**, 85.
411) Wrede, Zeitschr. f. physiolog. Chem. **109**, 272.
412) Morgan und Drew, Journ. Chem. Soc. **117**, 1456.
413) Lenher, Journ. Ind. Eng. Chem. **12**, 597.
414) Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. **107**, 300.
415) Dobbie und Fox, Proc. Roy. Soc. **98** A, 147.
416) Blanc, Journ. Chim. phys. **18**, 28.
417) Pélabon, Ann. Chim. [9], **13**, 121.
418) E. Schmid, Wien. Anz. **1920**, 2021.
419) Dodd, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 1579.
420) Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2498; Am. Pat. 1382920, 1382921, 1382922, 1385080.
420a) Wildish, Journ. Amer. Chem. Soc. **42**, 2607.
421) Nannei, Il Nuovo Cimento [6] **20**, 185.
422) Lennan, Young und Ireton, Proc. Roy. Soc. **90** A, 95.
422a) W. Biltz, Ausführung qualit. Analysen, Leipzig 1920, Seite 23.

1921.

422b) Gudden und Pohl, Physik. Zeitschr. **22**, 529.
423) Jul. Meyer und Moldenhauer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **116**, 193.
424) Jul. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **118**, 1.
425) Merrill, Journ. Am. Chem. Soc. **43**, 2383.
425a) Fränkel, Phys. Ber. **2**, 86.
426) Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 29.
427) Joachimoglu, Biochem. Zeitschr. **125**, 1, 5.
428) Nemec und Kas, Biochem. Zeitschr. **114**, 12; Compt. rend. **171**, 746.
428a) Pélabon, Compt. rend. **173**, 295, 1466.
429) Rosenheim und Krause, Zeitschr. f. anorg. Chem. **118**, 177.

430) Morgan und Smith, Journ. Chem. Soc. **119**, 1066.
431) Schmidt, Ber. Dt. Chem. Ges. **54**, 2067.
431a) Schmidt, Chem. Trade Journ. **69**, 496.
431b) de Hlasko, Extr. Bull. Acad. Polon. [A] **1921**, 18.
431c) Moser und Doctor, Zeitschr. f. anorg. Chem. **118**, 284.

1922.

432) Jul. Meyer, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 2082.
433) Jul. Meyer und Wagner, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 1216.
434) Jul. Meyer und Wagner, Ber. Dt. Chem. Ges. **55**, 660.
435) Jul. Meyer und Stateczny, Zeitschr. f. anorg. Chem. **122**, 1.
436) Jul. Meyer und Friedrich, Zeitschr. f. physik. Chem. **102**, 369.
437) Taboury, Chem. Trade Journ. **69**, 496.
438) E. Müller, Zeitschr. f. physik. Chem. **100**, 346.
439) W. Manchot, Zeitschr. f. anorg. Chem. **120**, 302.
440) M. Auto-Technik **11**, Nr. 10.
441) Wa. Ostwald, Auto-Technik **11**, Nr. 10.
442) Jul. Meyer und Friedrich, Zeitschr. f. physik. Chem. **101**, 498.
443) C. S. Boord und F. F. Cope, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 395.
444) F. W. Aston, Nature **110**, 664.
445) Lenher, Smith und Town, Journ. of Phys. Chem. **26**, 156.
446) Cl. Schaefer und Schubert, Zeitschr. f. Phys. **7**, 297.
447) W. Späth, Zeitschr. f. Phys. **8**, 165; Naturwiss. **10**, 14.
448) Stoklasa, Biochem. Zeitschr. **130**, 604; Compt. rend. **174**, 1256.
449) Bruylants und Dondeyne, Bull. Acad. Roy. Belg. [5] **8**, 387.
450) Paneth, Mathies und Schmidt-Hebbel, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 787.
451) Chem. Ztg. **1922**, 476.
452) Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 1664.
453) Garelli und Angeletti, Atti R. Accad. Linc. Rom. [5] **31**, II, 440
454) Losana, Giorn. Chim. ind. appl. **4**, 464.

1923.

455) Pfeiffer, Chem. Ztg. **47**, 7.
456) Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 29.
457) Calcagni, Gazz. chim. ital. **53**, I, 114.
458) Strecker und Claus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 362.
459) Foerster, Lange, Droßbach und Seidel, Zeitschr. anorgan. Chem. **128**, 245.
460) Kasarnowsky, Zeitschr. anorgan. Chem. **128**, 37.
461) Smith, Transact. Faraday-Soc. **18**, 302.
462) Clevenger, Mining and Metall **4**, 15.
463) Williams, Ind. and Eng. Chem. **15**, 1019.
464) Hlasko, Journ. Chim. Phys. **20**, 167.
465) Schmidt, Ann. Phys. [4] **70**, 161.
466) Morgan, Journ. Chem. Soc. Lond. **121**, 2432; **123**, 444.
467) Wise, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1233.
468) Willard und Fenwick, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 933.
469) Ray, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 2090.
470) Lenher, Amerik. Pat. 1473350.
471) Frick, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1800.
472) Worsley und Baker, Journ. Chem. Soc. Lond. **123**, 2870.
473) Rupp und Wegner, Archiv Pharm. **261**, 202.

1924.

474) Jul. Meyer und H. Bratke, Zeitschr. anorgan. Chem. **135**, 289.
475) Fedotiew und Lebedew, Zeitschr. anorgan. Chem. **134**, 87.
476) Garelli, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **42**, 818.
477) Krafft, Engl. Pat. 220413.
478) Meissner, Zeitschr. ges. exp. Medizin **42**, 275.
479) Bradley, Phil. Mag. [6] **48**, 477.
480) Toy, Proceed Phys. Soc. Lond. **36**, 432.

481) Hart, Amerik. Pat. 1491640.
482) Kronig, Phys. Rev. [2] **24**, 377.
483) Barton, Phys. Rev. [2] **23**, 337.
484) Morgan, Journ. Chem. Soc. Lond. **125**, 1269.
485) Carozzi, Gazz. chim. ital. **54**, 556.
486) Prideaux und Green, Journ. phys. Chem. **28**, 1273.
487) Manchot und Wirzmüller, Zeitschr. anorg. Chem. **140**, 47.
488) Anschütz und Teutenberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1018.
489) Jul. Meyer, Dirska und Clemens, Zeitschr. anorgan. Chem. **139**, 333.
490) Strecker und Schartow, Zeitschr. analyt. Chem. **64**, 218.
491) Congdon und Bray, Chem. News **128**, 266.
492) Lenher und Smith, Ind. and Eng. Chem. **16**, 837.

1925.

493) Lenher und Kao, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 769.
494) Laclan, Imaz und Zappi, Compt. rend. de biolog. **92**, 840.
495) Slattery, Phys. Rev. [2] **25**, 333.
496) Fournier d'Albe, Das Selen-Element, London.
497) Hund, Zeitschr. Phys. **32**, 1.
498) Moser und Atynski, Wien. Monatshefte **45**, 235.
499) Paneth und Rabinowitsch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1145.
500) Birckenbach und Kellermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 786, 2377.
501) Muehlberger und Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1842.
502) Willcox und Prideaux, Journ. Chem. Soc. Lond. **127**, 1543.
503) Lenher und Kao, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1521.
504) Lenher und Wechter, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 1522.
505) van Valkenburgh und Bailar, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2134.

Abgeschlossen im August 1925 Julius Meyer.

Kolloidchemie des Selens.

Kolloides Selen. Der erste, der durch ein Reduktionsverfahren das Hydrosol des Selens darstellte, war Hans Schulze[1]). Er behandelte eine sehr verdünnte, neutrale Lösung mit der nach der Formel:

$$SeO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O \rightarrow Se + 2\,H_2SO_4$$

berechneten Menge Schwefeldioxyd und erhielt auf diese Weise eine rote, im auffallenden Lichte opaleszierende Flüssigkeit, die beim Zusatze von Elektrolyten das Gel ausschied. Wendete er konzentriertere Selendioxydlösungen an, so bekam er neben dem roten Hydrosol auch einen Niederschlag, der aber beim Verdünnen mit Wasser in das Hydrosol überging, also reversibel war.

Später hat dann Gutbier[2]) seine Hydrazinreduktion auch auf Selen angewendet und ebenfalls das Hydrosol in sehr beständiger Form erhalten. Zur Gewinnung des Selenhydrosols bereitet man eine Lösung von 1 g sorgfältig gereinigten Selendioxyds in $^1/_2$ l lauwarmem, destilliertem Wasser und reduziert mit einer Lösung von Hydrazinhydrat 1:2000. Wenn man das Reduktionsmittel tropfenweise zusetzt, so erhält man bei richtiger Wahl der Temperatur sofort eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, die schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbade, sehr allmählich aber auch bei gewöhnlicher Temperatur in Dunkelrot übergeht. Geht man von konzentrierteren Selendioxydlösungen aus, so scheidet sich bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach ein Niederschlag aus, der aber meist beim Verdünnen vollkommen in kolloide Lösung geht. Will man schnell zum Hydrosol gelangen, so kann man auch die auf siedendem Wasserbade stehende Lösung von SeO_2 sehr vorsichtig Tropfen für Tropfen mit der verdünnten Hydrazinhydratlösung reduzieren, erhält aber meist ein mit etwas Gel verunreinigtes Hydrosol. Das Rohhydrosol wird in einem bereitgehaltenen Dialysator gereinigt. Dieses gereinigte Sol ist im durchfallenden Lichte rot gefärbt, zeigt im auffallenden Lichte eine blaue Opaleszenz, läßt sich filtrieren und durch Einkochen konzentrieren, ohne Veränderung zu erleiden. Durch Elektrolytwirkung entsteht das Gel als roter Niederschlag, nachdem zuerst die rote Farbe im durchfallenden Lichte in ein blaustichiges Rot übergegangen ist. Beim Eindunsten des gereinigten Hydrosoles im Vakuum über Schwefelsäure wird manchmal ein Rückstand erhalten, der wenigstens teilweise in Wasser wieder in kolloide Lösung geht. Hydroxylaminchlorhydrat als Reduktionsmittel anzuwenden ist nicht so gut, weil selbst in starker Verdünnung wegen der Elektrolytanwesenheit ein sehr viel unbeständigeres Hydrosol entsteht.

Nach dieser Gutbierschen Hydrazinreduktion haben Kruyt und van Arkel[25]) sehr gleichkörnige Selensole darstellen können, indem sie folgendermaßen verfuhren: 90 ccm reines destilliertes Wasser und 5 ccm

Hydrazinhydrat (1,5 Mol/l) werden auf 100° erhitzt. Dann fügt man 4 ccm einer Lösung von seleniger Säure (0,1 Mol/l) zu. Nachdem die Lösung dunkelgelb geworden ist, wird noch 1 ccm derselben Lösung von seleniger Säure zugegeben. Dann läßt man während 10 Minuten erkalten und verdünnt mit Wasser, welches durch einen Silberkühler destilliert worden war, auf 400 ccm. Die Zahl der Teilchen im ccm beträgt dann 25 bis $40 \cdot 10^9$. Die Darstellung beruht darauf, daß die bei der ersten Reduktion gebildeten Selenteilchen beim erneuten Zusatz von seleniger Säure als Keime wirken und allein wachsen, ohne daß neue Teilchen gebildet werden. Das entstandene Hydrosol ist im Dunkeln ziemlich beständig und wird erst nach einigen Monaten unbeständiger, wie sich beim Studium der Elektrolytwirkung zeigt.

Eine schöne, aber nur kurze Zeit haltbare, kolloide Selenlösung erhielt Jul. Meyer[3]), als er eine sehr verdünnte Lösung von seleniger Säure mit etwas Hydrosulfit versetzte. Die erst farblose Lösung wird dabei rasch rotbraun. Beim Erwärmen oder durch Elektrolytzusatz scheidet sie amorphes Selen ab.

Eine weitere Reaktion, die auch zum Hydrosole des Selens, und zwar zu einem ohne Schutzkolloide sehr beständigen Hydrosole führt, ist ebenfalls von Julius Meyer[4]) aufgefunden worden. Man löst in einigen Kubikzentimetern Hydrazinhydrat gepulvertes elementares Selen, gleichviel welcher Modifikation, bis zur Sättigung auf; einige Tropfen der dicken, dunkelgefärbten Lösung gibt man unter gutem Umrühren in mehrere Liter destillierten Wassers und erhält so ein intensiv rot gefärbtes Hydrosol des Selens, das sich monatelang hält, ja selbst zum Sieden erhitzt werden kann; mit der Zeit scheidet sich eine minimale Menge roten Selens ab, die aber durch Umschütteln wieder verteilt werden kann. Die Lösung des Selens in konzentriertem Hydrazin stellt ein Polyselenid dar, das durch überschüssiges Selen aus einem einfachen, an sich farblosen Selenid entsteht, dessen Bildungsreaktion von Meyer folgendermaßen angegeben wird: $3NH_2 \cdot NH_3 \cdot OH + 3Se \rightarrow 2NH_2 \cdot NH_3SeH + NH_2 \cdot NH_3 \cdot SeO_3H$ oder $6NH_2 \cdot NH_3 \cdot OH + 3Se \rightarrow 2(NH_2 \cdot NH_3)\,2Se + (NH_2 \cdot NH_3)_2\,SeO_3 + 3H_2O$. Die Zersetzung durch Wasser ist danach der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure an die Seite zu stellen. Vielleicht wirkt auch gleichzeitig eine Zersetzung des Polyselenids durch viel Wasser mit.

Dieselbe Reaktion hat dann auch Gutbier[5]) benutzt, der fand, daß sich sowohl amorphes als kristallines Selen in Hydrazinhydrat und zwar unter Entwickelung von Stickstoff, Wasserstoff und Ammoniak und Färbung nach braun, braunrot und dunkelrot löst. Auch Selendioxyd löst sich unter starker Erwärmung in konzentrierter Hydrazinhydratlösung, weshalb man am besten die Kristalle von Selendioxyd in das durch Kältemischung gekühlte Hydrazinhydrat einträgt. Gießt man die offenbar denselben Stoff enthaltenden Lösungen in viel Wasser ein, so entsteht eine wochenlang haltbare kolloide Selenlösung. Durch Dialyse läßt sie sich reinigen, ist aber vollständig nicht vom Hydrazinhydrat zu befreien. Ihre Stabilität nimmt mit einer steigenden, bei der Herstellung bewirkten Verdünnung entsprechend dem steigenden Dispersitätsgrade zu. Eine nachträgliche Verdünnung ändert an dem Dispersitätsgrade eines einmal gebildeten Soles natürlich nichts mehr. In einem 6 Tage dialysierten Sole lassen 2-norm.-Lösungen von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, seleniger- und Essigsäure die Farbe nur von gelb in rosa, nachträgliches Erwärmen aber in violett, rosa und später bläulich umschlagen. Ammoniak ist ohne Wirkung, Natrium- und Kaliumcarbonat gleicher Konzentration

scheinen zu stabilisieren, Natronlauge hellt die Farbe auf. Bariumhydroxyd flockt fast vollständig, Alaun, Chlorbarium und Chlorkalzium koagulieren kräftig, Chlornatrium und Chlorkalium dagegen schwächer; die Salze wirken also gemäß der Wertigkeit ihrer Kationen. Durch Zersetzung von Natriumselenosulfat mit Säuren hat dann Jul. Meyer[6]) sehr haltbare Selenhydrosole darstellen können. Die Reaktion eignet sich besonders zum Vorlesungsversuch. Man löst eine Messerspitze von Natriumsulfit in etwa 5 ccm Wasser und kocht diese Lösung $^1/_2$ Minute lang mit einer Messerspitze gepulverten Selens. Die filtrierte Lösung gibt man in etwa 1 Liter destillierten Wassers. Wenn man dann unter gutem Umrühren 4—5 Tropfen verdünnter Salzsäure zusetzt, so erhält man eine orangegelbe bis dunkelrote Färbung. Dann kann man sogar noch einige Tropfen der Selenosulfatlösung und der verdünnten Säure zugeben. Die orangegelben Lösungen sind ganz klar, haben eine Färbung wie Chromatlösungen, zeigen aber zum Unterschied von diesen den Tyndalleffekt. Rote Lösungen besitzen im auffallenden Lichte eine geringe Opaleszenz. Sowohl diese, wie die orangegelben sind außerordentlich beständig. In diesen sauren Lösungen ist das disperse Selen positiv geladen, wird demnach an der Eintauchstelle von Filtrierpapier ausgeflockt und steigt nicht mit dem Wasser hoch. Aus den alkalischen, mit Hydrazinhydrat reduzierten Selensolen dagegen steigt das Selen im Fließpapier hoch, ist demnach negativ geladen. Beim Erhitzen trüben sich die sauren Sole sofort. Sie werden durch Salzsäure, Schwefel- und Phosphorsäure in geringer Konzentration, ebenso durch Natriumsalze nicht verändert. Gelatinezusatz schützt das saure Sol. Durch Schütteln mit Bariumsulfat wird das saure Sol vollständig, das alkalische nur ganz unvollständig entfärbt. Versetzt man 1 l des sauren Soles mit 1 ccm einer gesättigten Aluminiumsulfatlösung und setzt dann 1 ccm einer verdünnten Ammoniaklösung zu, so reißt der entstehende Niederschlag von wasserhaltigem Aluminiumoxyd das gesamte Selen mit sich und färbt sich braun wie wasserhaltiges Eisenoxyd. Dialysierte, saure und alkalische Selensole fällen einander aus.

Großes Interesse bietet ein elektrolytisches Kondensationsverfahren von Erich Müller und Nowakowski[7]). Wenn man auf ein Platinblech etwas Selen aufschmilzt und dieses in Wasser als Kathode einem als Anode dienenden Platindraht gegenüberstellt, so beginnen schon bei niedriger Spannung an der Berührungsstelle Platin/Selen zuerst bräunlichgelbe, später weißlichrote Schlieren in das Wasser überzugehen. Ein Teil des Selens wird an der Anode in roten Flocken ausgefällt. Zur schnelleren Gewinnung des Selenhydrosoles arbeitet man mit höherer Spannung (220 Volt) und schützt sich gegen den gleichzeitig auftretenden Selenwasserstoff mittels Durchleiten von Wasserstoff, indem man die austretenden Gase in eine mit Silbernitratlösung beschickte Waschflasche einleitet. Die Anode hüllt man in eine Membran (z. B. tierische Blase), um ihre fällende Wirkung auf das entstehende Selenhydrosol zu vermeiden. Das gewonnene Hydrosol ist beständig und läßt mit der Zeit nur wenig Selen ausfallen. Ersetzt man das Wasser durch Kalilauge[8]), so geht Selen ebenfalls in Lösung, aber schon bei einer Laugenkonzentration von 0,1 n entsteht keine Spur des Hydrosoles, sondern eine klare, braune Lösung eines Polyselenides. Es ist wahrscheinlich, daß die Hydrosolbildung in Wasser auf den Zerfall eines Polyselenid-Anions in Selen und ein einfaches Selen-Anion, ähnlich wie es von E. Müller beim Tellur angenommen wird, zurückzuführen ist, also wirklich eine elektrolytische Kondensation darstellt.

A. Pochettino[9]) hat die Untersuchungen Müllers durchaus bestätigt. Er fand, daß bei einer Spannung unter 1,8 Volt sich kein kolloides Selen bildet. Bei 48 Volt und ca. 0,007 Amp. lösen sich in 5 Stunden 0,24 g Selen in 1 l Wasser, aber zum Teil als H_2Se und H_2SeO_3, sodaß man auf den Gedanken kommen könnte, daß sich das Selen mindestens zum Teil auch durch Wechselwirkung dieser beiden Stoffe aufeinander bildet. Beim Konzentrieren des Sols und längerem Stehen desselben setzt sich Selen ab. Seine Farbe ist in der Durchsicht blau, in der Aufsicht rot.

Elektrolysiert man eine Lösung von seleniger Säure, so entsteht an der Kathode kolloides Selen. Bei schwacher Spannung sinkt die Stromstärke, bei mittlerer (17 Volt) bleibt sie konstant, bei höherer steigt sie mit der Zeit. Trennt man Kathode und Anode durch ein Diaphragma, so geht mit dem Ansteigen der Stromstärke eine Wanderung des Wassers zur Anode Hand in Hand, die durch die Entstehung des Selens begünstigt sein soll.

Diese Darstellungsmethode von Pochettino hat dann viel später A. Gutbier[10]) wieder aufgegriffen. Er elektrolysierte eine verdünnte, wässerige Lösung von seleniger Säure mit Platinelektroden unter Anwendung einer Stromquelle von 220 Volt ohne Diaphragma bei gewöhnlicher Temperatur. Dabei ist zunächst eine starke Gasentwicklung an den Elektroden zu bemerken, ohne daß kolloides Selen sich bildete. Dann erwärmt sich aber die Lösung, gerät schließlich ins Sieden und färbt sich gelb, gelbrot, dann rot, blaurot und endlich blau. Es ist wohl kein Zweifel, daß die Entstehung des kolloiden Selens nicht primär an der Kathode erfolgt, sondern sekundär durch den an der Kathode gebildeten Wasserstoff, dessen Reduktionswirkung natürlich mit steigender Temperatur wächst. Die gelben Sole, in denen noch viel unveränderte selenige Säure enthalten ist, dunkeln meist nach gelbrot nach; sie sind aber sehr beständig, lassen sich filtrieren und dialysieren, geben nur beim Eindampfen einen irreversiblen Rückstand. Die gelbroten Sole ändern meist ihre Farbe mit der Zeit nicht, werden höchstens etwas dunkler rot, müssen aber sofort dialysiert werden, weil sonst ihr Gehalt an seleniger Säure ihre Farbe nach und nach in blaurot ändert, und das Selen mit der Zeit koaguliert. Die roten Lösungen sind noch weniger beständig; sie müssen nach der Dialyse sofort verdünnt werden, damit sie nicht koagulieren. Blaurote und blaue Sole koagulieren während des Aufbewahrens und Dialysierens vollständig. Der Dispersitätsgrad nimmt mit Änderung der Farbe von gelb nach blau entsprechend der Farbedispersitätsgradregel Wo. Ostwalds ab und gleichzeitig auch die Beständigkeit.

Neuerdings ist von A. Gutbier[11]) eine als thermische Kolloidsynthese bezeichnete Kondensationsmethode auch auf Selen angewendet worden. 8 bis 10 g Selen werden aus einer Quarzretorte bei Luftabschluß in 200—250 g reines, luftfreies Wasser hineindestilliert. Zuerst geht der Dampf manchmal unkondensiert durch das vorgelegte Wasser und kann sich an der Luft entzünden. Dies muß sorgfältig vermieden werden, weil sich sonst grobdisperses Selen als irreversibler dunkelroter Bodensatz ausscheidet. Die Destillation ist dann richtig geleitet, wenn sich der Selendampf im Wasser in Form roter Wolken kondensiert. Das Wasser bleibt dabei trotz des Auftretens eines knatternden Geräusches fast vollkommen in Ruhe und erwärmt sich höchstens um 8—10°. Selenwasserstoff entsteht nicht. Meistens erhält man rosafarbene, blaustichige, in der Aufsicht trübe Sole, welche verhältnismäßig grobdispers und nur wenige Tage haltbar sind. Diese enthalten auch etwas selenige Säure.

Es gelingt aber, wenn ein vollkommener Luftabschluß ermöglicht war, gelbrote hoch-, aber polydisperse Sole darzustellen, welche beständig sind und sich dialysieren lassen. Die Dialyse vermindert aber ihre Beständigkeit und führt oft unter Umschlag der Farbe in blau direkt zur Koagulation. Durch anhaltendes Kochen wird auf jeden Fall der blaue Farbton verstärkt, und es tritt bald Abscheidung grauen Selens ein. Durch Eindunsten der Sole entsteht stets ein irreversibler Rückstand. Das kolloide Selen wandert im elektrischen Potentialgefälle nach der Anode.

Nach Pochettino[12]) soll übrigens bei starker Verdünnung einer Lösung von Kaliumselenid infolge Hydrolyse dieses Salzes ein Selensol von den Eigenschaften des nach E. Müllers elektrolytischer Methode erhaltenen entstehen. Dabei nimmt das Leitvermögen der Lösung mit der Zeit zu.

Erhitzt man Selen unter Anilin oder Glyzerin, so erhält man **Organosole.** Das Selen ist um so höher dispers, je höher erhitzt wurde. Im Anilin sieht man unter dem Ultramikroskope gelbe Teilchen mit lebhafter Brownscher Bewegung. Selbst im Dunkeln fällt aber aus dem Sole schwarzes Selen innerhalb von 24 Stunden aus, in wenigen Minuten bei direkter Sonnenbeleuchtung. Schmilzt man Selen unter einer Reihe von organischen festen Stoffen, als Reten, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Naphthalin, α-Naphthol, α-Naphthylamin, Diphenylmethan, Diphenylamin, Triphenylamin, Phenol, Thymol oder Paraffin und läßt dann erstarren, so sind diese Stoffe im durchfallenden Lichte blau, in der Aufsicht rot. Löst man diese in Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol, Chloroform oder Alkohol, so entstehen flüssige Organosole des Selens, die verschiedene Beständigkeit haben. Die beständigsten sind die Alkosole und Ätherosole, besonders die Alkosole mit Phenol und Naphtylamin, welche sich einige Tage halten. Die Teilchengröße hängt von den zur Herstellung verwendeten Komponenten ab. Das sich nach und nach aus den flüssigen Solen abscheidende Selen ist bald rot, bald schwarz. Das Sonnenlicht beschleunigt die Ausscheidung des Selens, welches in diesem Falle immer schwarz ist. Bringt man die kolloiden Lösungen in ein elektrostatisches Feld, so scheidet sich aus Benzol das Selen auf der positiven, aus Schwefelkohlenstoff aber auf der negativen Seite ab.

Das gleiche Kondensationsverfahren wendete ungefähr zu gleicher Zeit auch von Weimarn[13]) an.

Er löste Selen in Schwefelkohlenstoff in der Wärme bis zur Sättigung und goß 5 bis 25 ccm dieser Lösung unter kräftigem Rühren in 1 l kalten Äther ein. Das entstehende Ätherosol, welches naturgemäß nur eine äußerst geringe Konzentration besitzt, ist prachtvoll rosa gefärbt und zeigt einen metallischen Oberflächenschimmer. Die Sole sind aber nicht sehr beständig, sondern halten sich höchstens einige Wochen.

Wie die von Pochettino untersuchten Schmelzen läßt sich durch Selen auch Glas färben.

Wir verdanken Jos. Hoffmann[36]) und Fenaroli[37]) eingehende kolloidchemische Untersuchungen dieser Verhältnisse. Hoffmann brachte Selen unter Erhitzung in Bor-Natrongläser. Kühlte man nun schnell ab, so zeigten die Schmelzen eine gelbe Farbe, das Selen ist in ihnen als Polyselenid, also in höchst disperser Form enthalten. Hielt man aber die Gläser längere Zeit bei einer entsprechend niedrigen Temperatur, so trat nach und nach eine rote Farbe zutage und endlich wurden die Gläser sogar trübe; es tritt mit

anderen Worten eine Kondensation des Selens in den Schmelzen ein, der Dispersitätsgrad des Selens vermindert sich.

Fenaroli hat zunächst zum Studium der Selenfärbungen in Glas ein rein weißes Glas durch Zusammenschmelzen von Quarz, Kalziumkarbonat und Soda bei 1400° während 24—30 Stunden hergestellt. Ein Zusatz von 0,05—0,2 Teilen Selen auf 100 Teile SiO_2 des Glases gab bei langsamem Abkühlen der Schmelze ein farbloses, optisch leeres Glas. Mit steigendem Selengehalte wird das Glas unter denselben Bedingungen nach und nach immer mehr bläulich opaleszent und schließlich weißlich getrübt. Flußsäure bildet aus solchen Gläsern H_2Se und scheidet gleichzeitig Selen ab. Im langsam erkalteten Glase war aber kein elementares Selen enthalten. Setzt man aber außer Selen dem Schmelzflusse noch auf 100 Teile SiO_2 0,5 Teile Zuckerkohle zu, so ist schon bei 0,05 Teilen Selen das langsam erkaltete Glas tief rotbraun gefärbt, während es ohne Selenzusatz farblos bleibt. Dieses Glas ist ebenfalls optisch leer und erhält erst mit mehr Selen dieselbe blaue Opaleszenz wie das nicht mit Zuckerkohle behandelte Glas. Dieses Glas entwickelt mit Flußsäure H_2Se. Spektroskopisch ist nun nicht zu entscheiden, ob im rotbraun gefärbten Glase ein Polyselenid oder elementares Selen enthalten ist da kolloide Selenlösungen und Lösungen von Polyseleniden dieselben Absorptionsspektra haben. Kühlt man aber die Glasschmelzen schnell ab, so entsteht, namentlich wenn man einen Teil des Natriumgehaltes des Glases durch Kalium ersetzt, ein rosa bis weinrotes, bisweilen auch purpurrotes oder violettes Glas, welches einen zartrosa Tyndallkegel zeigt. Diese Unterschiede zwischen langsam und schnell gekühlten Gläsern erklärt Fenaroli durch das Bestehen des Gleichgewichtes: $3\,Na_2O + (2n + 2)\ Se \rightleftarrows 2\,Na_2\,Se_n + Na_2\,SeO_3$. In der Hitze ist das Gleichgewicht nach links verschoben und friert bei schnellem Abkühlen ein, bei langsamem Abkühlen verschiebt sich dagegen das Gleichgewicht nach rechts. In den braunroten, optisch leeren Gläsern sind Polyselenide enthalten, die blaue Opaleszenz in den getrübten Gläsern entsteht durch Ausscheidung schwer löslicher Selenide, während eine schwache strohgelbe Farbe von gelösten Seleniden herrührt. Die roten, opaleszenten Gläser enthalten kolloides Selen. Durch Messung der Entfernung der Teilchen nach Zsigmondy erhielt Fenaroli für die Kantenlänge der würfelförmig gedachten Teilchen 40 $\mu\mu$. Schmilzt man Borax mit etwas Borsäure und gibt etwas Selen zu, so besitzt in der Hitze der Schmelzfluß eine gelbe Farbe, wird aber bei langsamem Abkühlen rosa und rot. Je langsamer abgekühlt wurde, um so größere Selenteilchen bilden sich. Fenaroli bezeichnet ein solches Glas als ein Ultramarin. Auch bei den Glasfärbungen durch kolloides Selen hat Ostwalds Farbedispersitätsregel Gültigkeit.

Hydrosole, die auch nach dem Trocknen beständig sind, lassen sich vom Selen nur mit Hilfe von Schutzkolloiden gewinnen. In dieser Beziehung sind die Untersuchungen von Paal über die Darstellung der verschiedensten Elementarhydrosole mit Hilfe der alkalischen Abbauprodukte des Eiweißes, Protalbin- und Lysalbinsäure oder deren Natriumsalze vorbildlich. Zur Reduktion des Selens wendete Paal[14]) teils Hydrazinhydrat, teils Hydroxylamin an. Beispielsweise löste er 3 g protalbinsauren und lysalbinsauren Natriums in der 15-fachen Menge destillierten Wassers, gab 1 bis 3 g Selendioxyd zu, brachte mit ein wenig Natronlauge die entstandene Fällung in Lösung, versetzte mit 2 g einer käuflichen Hydrazinhydratlösung und säuerte mit verdünnter Salzsäure an. Dabei färbt sich die Flüssigkeit unter Schaum-

bildung, die durch etwas Alkohol beseitigt wird, blutrot. Zur Beendigung der Reduktion wird schwach erwärmt, wobei sich rote Flocken des Gemisches von Selen mit Protalbin- bzw. Lysalbinsäure abscheiden. Die Fällung wird mit Sodalösung gerade in Lösung gebracht, und die kolloide Lösung durch Dialyse gereinigt. Das entstandene blutrote Hydrosol wird dann auf dem Wasserbade eingeengt und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockene eingedunstet. Die so gewonnenen Präparate lösen sich auch noch nach Jahren fast vollkommen in Wasser und enthalten 30 bis über 40 Proz. Selen. Sehr angereichert an Selen können sie namentlich bei Verwendung von Lysalbinsäure werden, wenn man sie in Wasser löst, die Lösung mit verdünnter Essigsäure fällt, die Fällung erst mit Wasser, schließlich mit Alkohol wäscht und im Vakuum trocknet. Diese Trockenrückstände lösen sich in Wasser nicht, wohl aber durch Bildung der Salze der Abbauprodukte des Eiweißes, am besten bei Zusatz von Ammoniak oder auch Alkali. Die Präparate mit Protalbinsäure enthalten beinahe 70 Proz., die mit Lysalbinsäure 95 bis 97 Proz. Selen. Die reinen kolloiden Lösungen sind gegen Elektrolytlösungen recht beständig. 10 proz. Kochsalzlösung bewirkt entweder keine Trübung, oder erst nach einiger Zeit. 10 proz. Chlorkalziumlösung dagegen fällt meist sofort das Gel, und zwar bei Präparaten höheren Selengehaltes energischer als bei ärmeren.

Die Reduktion des Selendioxyds mit Hydroxylamin zum Hydrosol des Selens bei Gegenwart der Abbauprodukte des Eiweißes geht in alkalischer Lösung und Anwendung eines großen Überschusses des Reduktionsmittels vor sich. Z. B. löst man 2 g protalbin-, bzw. lysalbinsaures Natrium und 1,09 g SeO_2 in 60 ccm Wasser und fügt die zur Neutralisation nötige Menge Natronlauge hinzu. Die theoretische, zur Reduktion nötige, mit Soda neutralisierte Menge Hydroxylaminchlorhydrat erzeugt beim Erwärmen auf dem Wasserbade nur schwache Rotfärbung. Erst durch Eintragen von festem Hydroxylaminchlorhydrat und Zusatz von soviel Natronlauge, daß die Flüssigkeit alkalisch reagiert, tritt energische Reduktion ein. Die ausreduzierte, prächtig rot gefärbte Flüssigkeit wird dialysiert und wie bei Reduktion mit Hydrazinhydrat weiter verarbeitet. Man erhält feste, fast vollkommen in Wasser lösliche Präparate mit 34 (protalbins. Natrium) bis 58 Proz. (lysalbins. Natrium) Selen. Das mit lysalbinsaurem Natrium dargestellte Präparat ist selbst nach jahrelanger Aufbewahrung vollkommen in Wasser löslich. Zur Analyse der festen Präparate wird das bei 100° im Vakuum getrocknete und abgewogene Produkt zur Zerstörung der organischen Substanz im Einschmelzrohre mit Salpetersäure erhitzt, die Lösung zur Entfernung der Säure eingedampft und das Selen durch Erwärmen mit Hydrazinhydrat in elementarer Form abgeschieden, im Filtrate das Natrium als Sulfat bestimmt.

Nahe verwandt mit diesem Paalschen, der Firma Kalle & Co. patentierten Verfahren zur Darstellung von kolloidem Selen ist ein der Firma von Heyden geschütztes Verfahren [15]). Mit Hilfe irgendeiner in wässeriger Lösung verlaufenden Reaktion wird Selen bei Gegenwart von kolloiden Substanzen wie Eiweißstoffen, eiweißähnlichen Stoffen oder deren Spaltungs- und Abbauprodukten dargestellt. Vornehmlich wird selenigsaures Natrium und Albumin, Pepton, Albumose oder lysalbinsaures Natrium in Wasser gelöst und Schwefeldioxyd eingeleitet. Man gibt nach der Patentschrift noch zur Zersetzung etwa entstandener Selentrithionsäure einen beträchtlichen Überschuß von Salzsäure hinzu, wodurch ein roter Niederschlag sich ausscheidet, der mit

Wasser ausgewaschen und durch Zusatz von Alkali bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion in Lösung gebracht wird. Durch Eindunsten dieser Lösung erhält man eine rotbraune bis graue Masse, die sich in Wasser zu einem blutroten, opaleszierenden Hydrosol löst.

Sarason[16]) benutzt die Reaktion zwischen einer gesättigten Lösung von Selenwasserstoff in Glyzerin und seleniger Säure, um das Sol oder wenigstens eine haltbare Aufschwemmung von Selen zu gewinnen. Offenbar besitzen die hierbei entstehenden Systeme infolge der geringeren Schutzwirkung des Glyzerins einen viel geringeren Dispersitätsgrad.

Ähnlich wie Glyzerin wirken nach Gutbiers[17]) Versuchen auch andere Kohlehydrate, die unter Umständen gleichzeitig reduzierend wirken, und deren Oxydationsprodukte eine recht bedeutende, jedenfalls stärkere Schutzwirkung als Glyzerin ausüben. Er dampfte eine wässerige Lösung von 1 Mol Selendioxyd und 1 Mol Traubenzucker auf dem Wasserbade zum Sirup ein. Der rötlichen Masse, aus der sich mit der Zeit sehr fein verteiltes, dunkelrotes Selen ausscheidet, setzte er dann, während er das Eindampfen fortsetzte, von Zeit zu Zeit, ohne die Konsistenz der Masse zu vermindern, je einen Tropfen einer konzentrierten, wässrigen Ammoniaklösung zu. Den Sirup dialysierte Gutbier dann in seinem rotierenden Schnelldialysator. Dabei geht zuerst nicht reduzierte, selenige Säure durch die Membran, dann folgt langsamer ein bräunliches Oxydationsprodukt des Traubenzuckers, indem die erst bräunlichrote Flüssigkeit eine zinnoberrote Farbe annimmt. Bei der Dialyse setzt sich zuerst noch etwas Selen ab, nach etwa 40 Stunden hört aber dieser Vorgang auf. Das undialysierte Sol ist beständiger als das dialysierte. Beim Sieden am Rückflußkühler setzt sich aber auch aus diesem nur wenig Selen ab. Durch Konzentrierung auf dem Wasserbade und darauf folgendes Eindunsten über konzentrierter Schwefelsäure erhält man einen festen Rückstand, der in frischem Zustande bis zu 97 % wieder in Wasser löslich ist. Längeres Aufbewahren vermindert dagegen dle Reversibilität bis auf 40 %. Auch lassen sich Organosole darstellen, und namentlich das Glyzerosol ist beständig und läßt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen.

Gutbier[18]) hat noch eine Darstellung des Selenhydrosols beschrieben, die er als eine Hydrolysemethode anspricht, die aber infolge des hohen Gehaltes der Lösung an stark wirkenden Elektrolyten nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schutzkolloiden (Gutbier verwendete Gummiarabikum) zu haltbaren Hydrosolen führt. Er vermeinte durch Behandlung von fein verteiltem Selen, welches mit starker Bromwasserstoffsäure überschichtet worden war, mit Brom dunkelrote Kristalle von Wasserstoffselenbromid H_2SeBr_6 dargestellt zu haben, die er in Bromwasserstoff löste; doch hat Julius Meyer nachgewiesen, daß er nur ein zersetztes Präparat in Händen gehabt hat, welches etwas Se_2Br_2 enthielt. Jedenfalls erhielt Gutbier durch Eintropfen dieser Bromwasserstofflösung in eine 10 proz. Gummiarabikumlösung beim Umrühren erst eine gelbliche Flüssigkeit, deren Farbe nach und nach in ein prachtvolles Rot übergeht. Diese Flüssigkeit wird ausgiebig dialysiert und im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet. Man erhält so dunkelrote, glänzende Lamellen mit ungefähr 73 % Selengehalt, die von Wasser wieder vollkommen gelöst werden.

Außer Gummiarabikum hat Gutbier mit seinen Mitarbeitern noch einige andere Schutzkolloide zur Gewinnung beständiger Selenhydrosole untersucht. Es sind dies meist durch Chloroformzusatz vor dem Verderben geschützte

50*

Lösungen von Gelatine[19]), Flohsamenschleim[20]) und Saponin[21]). Die Reduktion der verwendeten selenigen Säure geschah in allen Fällen durch tropfenweise geregelten Zusatz von zur vollständigen Reduktion ungenügenden Mengen einer Hydrazinhydratlösung 1:500 oder 1:1000, sodaß die Lösungen noch überschüssige selenige Säure enthielten. Dann kann man nämlich gelbrote bis rote Lösungen von kolloidem Selen erhalten, während bei zu weit getriebener Reduktion blaustichige Sole entstehen, die bald irreversibel flocken. Auch bei zu hohem Selengehalt wird die Farbe meist blaustichig und damit das Sol ganz unbeständig. Sehr interessant ist es, daß bei Saponin, das ja bekanntlich in Lösung einen ungemein beständigen Schaum bildet, in den Schaumlamellen das Selen sich irreversibel ausscheidet. Es ist dies eine Art Flotationserscheinung. Gelatine- und flohsamenschleimhaltige Sole lassen sich in dialysiertem Zustande, namentlich wenn sie wenig Selen enthalten, zu reversiblen Rückständen eindampfen, doch sind die aus ihnen durch Zuführung von Wasser erhaltenen Sole meist unbeständiger, als die ursprünglichen. Beim Trocknen des Eindampfrückstandes bei 100° geht aber meist die Reversibilität verloren. Das mit Flohsamenschleim erhaltene, dialysierte Sol kann man durch Alkoholfällung bis auf 94% Selen anreichern, aber nur solche Präparate, welche höchstens 65% Se enthalten, sind vollkommen reversibel, und auch diese werden nach 9—10 monatlichem Aufbewahren gänzlich unlöslich. Bei saponinhaltigem Selen läßt sich die Alkoholfällung nicht trocknen, ohne daß sie irreversibel wird.

Dispersionsmethoden. Elektrisch zerstäubt, also dispergiert wurde Selen von The Svedberg[22]). Er benutzte die bestleitende Modifikation des Selens und zerstäubte es unter Isobutylalkohol mit einem einzigen, kleinen oszillatorischen Hochspannungslichtbogen. In wenigen Minuten entsteht ein im durchfallenden Lichte zinnoberrotes, im auffallenden weißlichrotes Sol, aber es scheidet sich zugleich ein rotbraunes Koagulum ab, und das Sol ist nur 1 bis 2 Tage haltbar. Nebenbei bildet sich stets noch wie bei der Müllerschen elektrolytischen Methode Selenwasserstoff.

von Weimarn und Wegelin[22a]) haben wohl zuerst ungefähr gleichzeitig nachgewiesen, daß es möglich ist, auch durch mechanische Zerkleinerung feste Stoffe zu dispergieren. S. Utzino[23]) hat am Selen neuerdings in dieser Hinsicht quantitative Untersuchungen angestellt. Er zerrieb zunächst im Achatmörser 0,1 g metallisches, kristallines Selen mit 0,9 g chem. reinem Traubenzucker 50 Minuten lang. Dann zerrieb er 0,1 g dieses Gemisches abermals mit 0,9 g Traubenzucker 50 (I), 100 (II), 150 (III) und 200 Minuten (IV) lang. Jedes dieser Gemische brachte er dann mit Wasser auf 200 ccm und bestimmte die Teilchengröße in den in der Durchsicht ziegelroten Selenhydrosolen, nachdem sich ein spärlicher Niederschlag innerhalb von 24 Stunden abgesetzt hatte. Die mittlere Teilchengröße war in I 69,5, in II 65, in III 61,4 und in IV 59,4 $\mu\mu$. Diese Zerteilungen waren über ein halbes Jahr beständig, sie enthielten sämtlich 0,006 g Se. 0,3425 g des Gemisches IV zerrieb er wieder mit 0,6575 g Traubenzucker 50 Minuten lang (V) und rieb 0,4 g V mit 0,6 g Traubenzucker (VI), bzw. 0,5755 g V mit 0,4245 g Traubenzucher (VII) 50 Minuten, endlich einen Teil von VII noch weitere 50 Minuten (VIII) und brachte VI, VII und VIII mit Wasser wieder auf 200 ccm. Teilchengröße von VI war 35,8 $\mu\mu$, das Sol enthielt 0,00134 g Se und war fast ganz klar, die Farbe war prächtig orange, nach 3 Tagen zeigte sich ein sehr spärlicher Niederschlag. VII hatte die Teilchengröße 34,4 $\mu\mu$, enthielt 0,00118 g

Se, war ganz klar, die Farbe war orangegelb und erst nach 5 Tagen hatte sich ein sehr geringer Niederschlag abgesetzt. VIII endlich hatte die Teilchengröße 22,7 $\mu\mu$, enthielt 0,00058 g Se, war ebenfalls ganz klar, die Farbe war gelb mit orangem Ton; erst nach einer Woche wurde ein ganz unbedeutender Niederschlag beobachtet. VI, VII und VIII waren aber nach 2 Monaten fast ganz koaguliert.

Verhalten der Selensole beim Ausfrieren. In einer Reihe von Aufsätzen hat Gutbier über seine Untersuchungen über das Ausfrieren von Selenhydrosolen berichtet[24]). Es zeigte sich im allgemeinen, daß die schutzkolloidfreien, mit ungenügenden Mengen von Hydrazinhydrat aus Lösungen von seleniger Säure dargestellten Sole im undialysierten Zustande Ausfrieren vollkommen vertragen; sie tauen unverändert wieder auf, nur sind sie nach der Behandlung bedeutend unbeständiger geworden. Mit fortschreitender Dialyse werden die Sole immer empfindlicher gegen das Ausfrieren, zeigen erst teilweise Koagulation beim Auftauen, bis sie bei weitestgehender Reinigung von seleniger Säure endlich ganz ausflocken. In demselben Maße wird auch das Eis, das beim Ausfrieren entsteht, immer blaustichiger. Demnach ist es auch nur natürlich, daß Sole, welche durch Eingießen der Lösung von Selen in Hydrazinhydrat in viel Wasser erhalten sind, durch Ausfrieren sofort vollkommen koaguliert werden. Im Ganzen etwas beständiger gegen Ausfrieren als die hydrazinreduzierten Sole sind die mit SO_2 aus Lösungen von seleniger Säure gewonnenen. Auch sie werden aber immer unbeständiger mit fortschreitender Dialyse. Zweimaliges Ausfrieren und längeres Halten im gefrorenen Zustande zerstört aber meist ganz. Es stehen diese Befunde im vollen Einklange zu denen Lottermosers an Eisenoxydsolen, welche auch mit fortschreitender Befreiung von den solbildenden Elektrolyten immer vollständiger durch Ausfrieren gefällt werden. Nicht unmittelbar koaguliert werden beim Ausfrieren die durch thermische Synthese dargestellten Selensole, sie werden aber so unbeständig, daß sie noch am gleichen Tage koagulieren. Entsprechend der zunehmenden Sensibilisierung der Sole mit Wegführung der bei der Herstellung vorhandenen stabilisierenden Elektrolyte, kann man nach Gutbiers Befund durch nachträglichen Zusatz geringer Elektrolytmengen eine Stabilisierung der Sole gegen Ausfrieren herbeiführen. So wird ein 6 Tage lang dialysiertes, verdünntes Sol am besten durch 0,003 n-Salzsäure, 0,013—0,052 n-Sodalösung und 0,0125—0,05 n-Chlorkaliumlösung stabilisiert. Auch Schutzkolloide, wie Glycocoll, protalbin- und lysalbinsaures Natrium und Traubenzucker schützen das Selensol beim Ausfrieren.

Elektrophorese und Elektrolytwirkung. Wie bereits erwähnt, wandert ein in saurer Lösung entstandenes Selensol nach der Kathode, ein alkalisches nach der Anode, daher ist die Stabilisierung eines dialysierten Sols sowohl durch geringe Säure- als Alkalikonzentrationen nicht verwunderlich. Der Ladungssinn muß auch das Verhalten zu größerer Elektrolytkonzentration, also bei der Flockung bestimmen. Hierüber liegen aber nur sehr spärliche Beobachtungen vor.

Sehr eingehende Untersuchungen namentlich über die sog. langsame Koagulation dagegen sind im Kruytschen Laboratorium an einem sehr gleichkörnigen Selensol durchgeführt worden[25]). Dabei wurde das Zsigmondysche Verfahren benutzt, nach dem entsprechenden Elektrolytzusatze in bestimmten Zeitintervallen die Teilchenzahl im Ultramikroskop zu ermitteln.

Eine Gleichung von Smoluchowskys für die Ausflockungsgeschwindigkeit lautet: $\Sigma_\nu = \frac{\nu_0}{1 + \frac{t}{T}}$, worin Σ_ν die Zahl der Teilchen, die nach der Zeit t noch vorhanden sind; ν_0 die ursprüngliche Zahl der im ccm, T die sog. Halbierungskonstante, die sich aus obiger Gleichung berechnet, bedeuten. Bei Zusatz von Chlorkalium ist T nur bei sehr kleinen und höheren Konzentrationen (80—180 Millimole/l) konstant, bei mittleren Konzentrationen steigt es mit der Zeit t, d. h. der Ausflockungsprozeß verläuft mit der Zeit immer langsamer. Es konnte nachgewiesen werden, daß an dieser Anomalie die Methode nicht schuld ist. Im Gebiete der Konstanz von T ist auch $\frac{R}{a}$, d. h. das Verhältnis des Radius der Anziehungssphäre zum Teilchenradius konstant, aber nicht gleich 2, wie es der Fall sein müßte, wenn die Teilchen ganz entladen wurden, was bei schneller Flockung eintritt, sondern niedriger als 1. Die Teilchen können daher nicht vollständig entladen sein.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der langsamen Fällung mit Bariumchlorid; hier kommt es aber auch vor, daß T mit der Zeit sinkt, die Fällungsgeschwindigkeit also mit der Zeit ansteigt. Hier wird, wenn verdünntere Sole angewendet werden, T auch bei kleinen Konzentrationen konstant. $\frac{R}{a}$ nähert sich hier mehr dem Werte 2.

Elektrophoreseversuche zeigten, daß bei langsamer Koagulation durch Elektrolyte die Teilchen nicht vollständig entladen werden, am wenigsten durch Kaliumchlorid, stärker durch Bariumchlorid, durch Luteokobaltchlorid dagegen schließlich umgeladen werden. Durch Natriumhydroxyd wird umgekehrt zunächst die Ladung verstärkt, ebenso durch Hydrazinhydrat. Normale Flockung, wie sie durch KCl, $BaCl_2$, Luteokobaltchlorid und Säuren zustande kommt, verwandelt die im Ultramikroskope sichtbaren, grünen Teilchen in gröbere mit roter und gelber Farbe. Aluminiumsalze bilden Flocken, in denen die ursprünglichen grünen Teilchen noch als grüne Pünktchen sichtbar sind.

Über die schnelle Elektrolytfällung von Selensolen, die nach Schulze aus einer Lösung von seleniger Säure mit Schwefeldioxyd dargestellt und dann durch Dialyse bis auf eine spez. Leitfähigkeit von $2{,}4 \cdot 10^{-5}$ gereinigt worden waren, durch NaCl, NH_4Cl, KCl, KBr, KF, KJ, $ZnSO_4$, $MgSO_4$, $BaCl_2$, und $Al_2(SO_4)_3$ berichtete J. Doolan[26]). Ihm lag es vor allen Dingen daran, zu prüfen, ob das Schulze-Linder-Pictonsche Wertigkeitsgesetz, welches sich bei dem negativ geladenen Selensol auf die Kationen beziehen müßte, Geltung hat. Die Flockungswerte der untersuchten Elektrolyte fallen durchweg mit der Wertigkeit der Kationen derselben, doch wurde deutlich erkannt, daß auch die Anionen von Einfluß sind, da z. B. Chloride und Sulfate desselben Kations nicht gleiche Flockungswerte haben. Bariumion hat eine besonders starke Fällungswirkung, KJ hat ein auffallend niedriges Fällungsvermögen. Doolan weist mit Recht darauf hin, daß die erwähnte Fällungsregel gar nicht ganz allgemein Gültigkeit haben kann, weil sie die antagonistische Wirkung der gleichzeitig vorhandenen Anionen nicht berücksichtigt. Auch sind noch selektive Einflüsse vorhanden, die natürlich auch nicht in der Regel zum Ausdruck kommen können. Für Salze mit dem gleichen Anion und verschiedenwertigem Kation hat sie aber gewiß annähernde Gültigkeit.

Farbe und Absorptionsspektrum. Auerbach[27]) konnte durch kryoskopische Messungen nachweisen, daß die grüne Lösung des Selens in Pyroschwefelsäure Molekeln von der Zusammensetzung Se_2 enthält, daß die Farbe dieser Lösung oberhalb 130°, dem Umwandlungspunkte des metalloiden Selens in die metallische Modifikation, in gelbrot umschlägt, und dann die kryoskopische Messung den Wert Se für das gelöste Selenmolekül ergibt, also tatsächlich sogar in Lösung den metallischen Charakter des grauen Selens erweist. Es ist nun möglich, durch allmählichen Wasserzusatz zur Lösung in Pyroschwefelsäure (durch Zugabe von H_2SO_4 1 : 1) eine steigende Löslichkeitserniedrigung des Selens zu erreichen und damit den Dispersitätsgrad des kolloiden Selens nach und nach zu vermindern[28]). Die grüne Pyroschwefelsäurelösung des Se_2 wandelt damit ihre Farbe allmählich in gelb, orange, rot, violett und blau um und bestätigt damit die Ostwaldsche Farbedispersitätsgradregel. Den analogen Gang zeigt die Farbenverschiebung der gelbroten Pyroschwefelsäurelösung des metallischen Selens bei Wasserzusatz oberhalb 130°, d. h. innerhalb seines Stabilitätsbereiches, nämlich nach rot, violett und blau. Bei Zimmertemperatur dagegen wird die gelbrote Lösung durch Wasserzusatz zunächst entgegen der Farbedispersitätsgradregel grün infolge der Reaktion $2Se \rightarrow Se_2$, und dann erst erfolgt die gleiche Farbverschiebung wie bei den von vornherein grünen Lösungen. Im Übrigen ist hier das zweite Gelb zum Unterschiede von dem Gelbrot der molekulardispersen Lösung des Se opaleszent, weist also deutlich auf einen niederen Dispersitätsgrad der Lösung hin.

Die Verschiebung des Absorptionsspektrums mit zunehmendem Dispersitätsgrade von Selenhydrosolen, die nach Gutbier aus einer sehr verdünnten Lösung von seleniger Säure mit Hydrazinhydrat dargestellt worden waren, wurde von The Svedberg und N. Pihlblad[29]) studiert. Die höchsten Dispersitätsgrade wurden durch Gelatinezusatz bei der Reduktion erreicht. Bei den schutzkolloidfreien Solen wurde der Dispersitätsgrad durch abgestimmten Zusatz kleiner Salzsäuremengen vermindert. Wenn überhaupt ein Maximum in den Lichtabsorptionskurven auftritt, so ist nur eins vorhanden und dieses verschiebt sich mit zunehmendem Dispersitätsgrade des Soles nach kleineren Wellenlängen und nimmt gleichzeitig an Intensität zu. Die sehr hochdispersen, gelatinehaltigen Sole besitzen überhaupt nur ein sehr geringes Lichtabsorptionsvermögen, welches zwar bei sehr kleinen Wellenlängen stark ansteigt, aber kein Maximum mehr aufweist. Mit weiter zunehmendem Dispersitätsgrade nähert sich die Absorptionskurve der kolloiden Lösungen des Selens kontinuierlich der der molekulardispersen Lösung von Selen in Schwefelkohlenstoff. Damit ist aber optisch wieder die Kontinuität zwischen kolloiden und molekulardispersen Lösungen bewiesen.

Brownsche Bewegung und damit zusammenhängende Erscheinungen. Übrigens haben auch Selenhydrosole Arne Westgren[30]) dazu gedient, abermals einen Beweis für die körperliche Existenz der Moleküle zu erbringen. Zu dem Zwecke brachte er ein verdünntes Selensol, nach Gutbier aus 100 ccm einer Lösung, die $1 \cdot 10^{-3}$ Mol/l seleniger Säure enthielt, mit 1 ccm Hydrazinhydrat (50%) durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade reduziert und mit reinem Wasser auf das zehnfache verdünnt, in eine allseitig geschlossene, flache Mikroskopkammer, drängte durch Zentrifugieren alle Teilchen an eine Kante der Kammer zusammen und bestimmte danach

1. die Diffusionsgeschwindigkeit, 2. die Gleichgewichtsverteilung und 3. nach Umkehren der Kammer die Fallgeschwindigkeit der Teilchen. So konnten nicht nur mit großer Genauigkeit die Durchmesser der kugelförmig angenommenen Selenteilchen, jedenfalls genauer als mit der Zigmondyschen Auszählmethode im Ultramikroskope zu 115,6 bzw. 115,0 $\mu\mu$, ferner der Diffusionskoeffizient und endlich die Loschmidtsche Zahl, d. h. die Zahl der Einzelmolekeln im Grammmol, im Mittel zu $60{,}6 \cdot 10^{22}$ in vollkommener Übereinstimmung mit dem Millikanschen Werte $60{,}6 \cdot 10^{22}$ ermittelt worden. Ferner wurde bewiesen, daß die Einsteinschen Formeln für die Brownsche Bewegung genau gültig sind, daß der durchschnittliche Wert der kinetischen Energie eines Selenteilchens von seiner Masse unabhängig und gleich demjenigen einer Molekel ist, daß endlich das Stokessche Gesetz innerhalb der ziemlich großen Versuchsfehler gültig ist, demnach die Selenteilchen Kugelform besitzen.

Die Messung der Brownschen Bewegung von Probekörpern in Gasen und die Bestimmung der Fallgeschwindigkeit ist wiederholt zur Ermittelung der Teilchengröße benutzt worden. Im Ehrenhaftschen Laboratorium hat es sich dabei herausgestellt, daß kleine Dichte der Probekörper (Öl) und besonders große Dichte (Silber und Gold) Abweichungen im entgegengesetzten Sinne ergeben, deshalb hat Erich Schmid[31]) im gleichen Laboratorium analoge Versuche mit Probekörpern mittlerer Dichte, nämlich aus Selen angestellt. Dabei konnte einmal die vollkommene Ungeordnetheit der Brownschen Bewegung und ihre Unabhängigkeit von äußeren Einwirkungen erwiesen, dann aber auch Übereinstimmung zwischen den aus dem Knudsen-Weberschen Fallgesetz und der Brownschen Bewegung ermittelten Beweglichkeiten gefunden werden. Endlich ergab sich die Zahl N (Loschmidtsche Zahl) aus weit über 9000 Einzelbeobachtungen zu $59{,}4 \cdot 10^{22}$. Hiermit ist auch die Kugelgestalt der Teilchen bewiesen.

Ladung von Selenteilchen, die in Gasen schweben. Bekanntlich hatte Ehrenhaft[32]) auch an Selenteilchen, welche in einem Gase schweben, Ladungen beobachtet, die kleiner als das sogenannte Elementarquantum sind.

R. Bär und Luchsinger[33]) haben zwar diese Beobachtung bestätigen können, sie nehmen aber an, daß dies daran liegt, daß entweder das Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz in dem Falle nicht anwendbar ist, oder aber die Dichte der Selenteilchen, die hier die einzelnen Probekörper bilden, einen abnorm niedrigen Wert hat. Da die letztere Annahme indessen kaum zutreffen dürfte, bleibt nur die erstere übrig. Denn betrachtet man das Stokes-Cunninghamsche Gesetz nur als erste Annäherung des Knudsen-Weberschen Widerstandsgesetzes, so findet man auch an Selenteilchen keine Unterschreitungen der Elementarladung. Übrigens hat E. Schmid im Ehrenhaftschen Laboratorium die gleiche Feststellung gemacht.

Photophorese. Ebenso wie an Schwefelprobekörpern, welche in einem trockenen Gase schweben, sind im Ehrenhaftschen Laboratorium auch an Selenprobekörpern Photophoreseerscheinungen beobachtet und quantitativ gemessen worden. Während aber Schwefel nur lichtnegativ ist, wurde an Selenteilchen, die durch Verdampfen von rotem Selen in einem Glas- oder Quarzrohre und Kondensation in vollkommen trockenen, unter verschiedenen Drucken stehenden Gasen erhalten worden waren, sowohl lichtnegatives, als auch lichtpositives Verhalten beobachtet[34]). Genaue Messungen sind dann an Selen-

teilchen in reinem, trockenem Stickstoff von Mattauch[35]) ausgeführt worden. Bei der Darstellung der Selenprobekörper durch Destillation von Selen und Kondensation des Dampfes treten zuerst blaue und grüne, dann gelbe und rote Teilchen auf, dann mischen sich orangefarbige und rote Teilchen darunter, bis diese allein den Kondensator erfüllen. Erhitzt man noch weiter, so schlägt die Farbe ziemlich plötzlich in weiß um, und im Kondensator sind nur weiße Teilchen vorhanden. Die Größenbestimmung derselben geschah nun einmal auf optischem Wege gemäß der Beugungstheorie von Mie, wie sie für Kugeln entwickelt wurde, nach dem Widerstandsgesetz von Stokes-Cunningham und dem Fallgesetz von Knudsen-Weber. Das letztere gibt zwar um etwa 3 % höhere Werte, die Abweichung ist aber für die Untersuchung über Photophorese nicht von ausschlaggebender Bedeutung. Beifolgende Tabelle gibt den Zusammenhang zwischen Farbe und Radius der kugelförmigen Teilchen:

Radius $a \cdot 10^6$ cm	Farbe
bis 8,2	blau
8,2— 8,8	blaugrün
8,8— 9,0	reingrün
9,0— 9,7	grüngelb
9,7—11,5	reingelb
11,5—15,0	goldgelb bis rotorange
über 15,0	rot

Es sind nun 3 Kategorien von Teilchen zu unterscheiden: I. lichtpositive mit roter Eigenfarbe, II. lichtnegative mit ausgesprochener Beugungsfarbe, III. weiße, lichtnegative. Die kleinsten Teilchen der Gruppe I hatten den Radius $\alpha = 18 \cdot 10^{-6}$ cm. Die photophoretische Kraft ist bei ihnen zeitlich konstant, und die Abhängigkeit der photophoretischen Kraft pro Flächeneinheit vom Radius zeigt ein Hauptmaximum bei $\alpha = 31{,}0 \cdot 10^{-6}$ cm und ein sekundäres Maximum bei $\alpha = 24{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Zur Gruppe II gehörige Teilchen hatten nur kleinere Radien als $\alpha = 17 \cdot 10^{-6}$ cm. Die photophoretischen Kräfte sind hier ebenfalls zeitlich konstant und zeigen ein Maximum bei $\alpha = 14{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm. Im Grenzgebiete zwischen I und II zeigen lichtpositive Teilchen eine Abnahme der Photophorese mit der Zeit, ebenso weisen lichtnegative Unregelmäßigkeiten auf. Die weißen Teilchen der Gruppe III zeigen eine mit der Zeit lineare Abnahme der Fallgeschwindigkeit bis zu einem Gleichgewichtzustande, d. h. ihre Größe nimmt offenbar durch Verdampfung ab. Sowohl an diesen sich spontan verkleinernden Teilchen, als auch an solchen, deren Radius konstant bleibt, zeigt sich eine zeitliche Veränderung der photophoretischen Kraft. Ein Maximum derselben ist bei $\alpha = 26 \cdot 10^{-6}$ cm zu beobachten. Bei sehr großen Radien wird die photophoretische Kraft verschwindend klein.

Kolloides Selensulfid. Wenn man eine reine, wässerige Lösung von Selendioxyd mit Schwefelwasserstoff[38]) behandelt, färbt sich die Lösung intensiv gelb und erscheint im auffallenden Lichte umso stärker getrübt, von je konzentrierterer Dioxydlösung man ausging. Im durchfallenden Lichte ist eine rote Farbe zu erkennen, deren Intensität mit der Konzentration wächst. Die entstehenden Hydrosole sind ungemein beständig, auch wenn sie nicht dialysiert wurden; selbst konzentriertere Elektrolytlösungen fällen nicht ohne weiteres, sondern (besonders nach Zusatz von Salzsäure) erst beim Kochen

oder unter Einfluß des Lichtes. Ja, man kann sogar das Sol im Vakuum über Schwefelsäure zu einem reversiblen Rückstand eindunsten. Auch ein Niederschlag, der sich mit der Zeit aus dem Hydrosol absetzt, geht mit Wasser, namentlich wenn man ihn erst mit Alkohol befeuchtet hatte, wieder in Lösung. Nur durch Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat wird das Sol ganz entfärbt. Der in dem Hydrosol enthaltene Stoff ist offenbar kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von Selen und Schwefel; denn man kann daraus mit CS_2 Schwefel ausziehen, und die gelbe Farbe des Hydrosols geht in hellrosa über.

Kolloide Selenide. Ein Verfahren zur Darstellung von kolloiden Seleniden usw. ist Leon Lilienfeld[39]) geschützt worden; wasserlösliche Alkylderivate von Kohlehydraten der allgemeinen Formel $(C_6H_{10}O_5)_x$ spielen dabei die Rolle von Schutzkolloiden. Eine 3—10 prozentige Lösung solcher Alkylderivate von Zellulose, Stärke, Dextrin und anderen verwandten Stoffen wird z. B. mit einer Lösung von Aurichlorwasserstoff, oder Mercurichlorid oder Silbernitrat versetzt. In diese Lösung wird Selenwasserstoff in der auf diese Salze berechneten Menge in Gasform, flüssig oder gelöst gebracht. An Stelle von Selenwasserstoff können auch die Verbindungen, z. B. $(CH_3)_3$ AsSe oder $(CH_3)_3$ PSe mit dem gleichen Erfolge verwendet werden. Jedenfalls bilden sich Hydrosole der entsprechenden Metallselenide. Erhitzt man die Reaktionslösung auf dem Wasserbade auf 50° bis 80°, so scheiden sich die Metallselenide in flockiger oder klumpiger Form mit den Schutzkolloiden aus. Man wäscht die Niederschläge mit heißem Wasser im Heißwassertrichter aus und trocknet sie entweder direkt oder nach Waschen mit Alkohol und Äther. Sie sind in kaltem Wasser zu einem Hydrosol löslich. Auf diesem Wege kann man Selenide von Iridium, Platin, Palladium, Osmium, Quecksilber, Silber, Kupfer, Zinn usw. darstellen. Geht man von Kohlehydrat-Alkylverbindungen aus, welche in starkem oder wässerigem Alkohol löslich sind, so kann man auch Alkosole der verschiedenen Selenide darstellen.

Literatur.

1) Hans Schulze, Journ. prakt. Chem. (2) **32**, 390 (1885).
2) A. Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 106 und 349 (1902); Koll. Ztschr. **4**, 260 (1909).
3) Julius Meyer, Ztschr. anorg. Chem. **34**, 51 (1903).
4) Julius Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **46**, 3089 (1913).
5) A. Gutbier und R. Emslander, Koll. Ztschr. **30**, 97 (1922); Ber. Dtsch. chem. Ges. **54**, 1974 (1921).
6) Julius Meyer, Ztschr. Elektrochem. **25**, 80 (1919).
7) Erich Müller und R. Nowakowski, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3779 (1905).
8) Erich Müller und R. Nowakowski, Ztschr. Elektrochem. **11**, 931 (1905).
9) A. Pochettino, Atti R. Acad. dei Lincei [5] **18**, II, 544 (1909).
10) A. Gutbier und G. S. Weise, Ber. Dtsch. chem. Ges. **52**, 1374 (1919).
11) A. Gutbier, Ztschr. anorg. u. allgem. Chem. **155**, 199 (1926).
12) A. Pochettino, Atti R. Acad. dei Lincei [5] **20**, I, 428 (1911).
13) P. P. von Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie. Dresden 1911, S. 68.
14) C. Paal und C. Koch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 526 (1905).
15) Chem. Fabrik von Heyden, D.R.P. 164664. (1905).
16) Dr. Leopold Sarason, D.R.P. 216825 (1907).
17) A. Gutbier und Fiechtl, Koll. Ztschr. **33**, 334 (1923).

18) A. Gutbier und F. Engeroff, Koll. Ztschr. **15**, 193 u. 210 (1914); Ztschr. anorg. Chem. **89**, 63.
19) A. Gutbier und R. Emslander, Koll. Ztschr. **31**, 33 (1922).
20) A. Gutbier, J. Huber und P. Eckart, Koll. Ztschr. **32**, 255 (1923).
21) A. Gutbier und Rhein, Koll. Ztschr. **33**, 35 (1923).
22) The Svedberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1705 (1906); Ark. Kemi etc. K. Svenska Vetensk. Akad. **2**, Nr. 21 (1906).
22a) Wegelin, Koll. Ztschr. **14**, 65 (1914).
23) S. Utzino, Koll. Ztschr. **32**, 149 (1923).
24) A. Gutbier und F. Flury, Koll. Ztschr. **29**, 161 (1921); A. Gutbier, Fr. Heinrich u. J. Huber, Koll. Zeitschr. **29**, 287 (1921); A. Gutbier u. R. Emslander, Koll. Ztschr. **30**, 97 (1922); siehe auch 5), 17), 19), 11).
25) R. Kruyt u. E. van Arkel, Koll. Ztschr. **32**, 29 (1923) und ausführlich Rec. des trav. chim. des Pays-Bas **39**, 656 (1920) und **40**, 169 (1921); Chem. Weekblad **16**, 220.
26) James I. Doolan, Journ. Phys. Chem. **29**, 178 (1925).
27) R. Auerbach, Ztschr, physik. Chem. **121**, 337 (1926).
28) R. Auerbach, Koll. Ztschr. **38**, 343 (1926).
29) The Svedberg u. Nils Pihlblad, Ztschr. physik. Chem. **74**, 530 (1910).
30) Arne Westgren, Ztschr. physik. Chem. **89**, 63 (1915).
31) E. Schmid, Anz. Wien. Akad. Wissensch. **57**, 204 (1920); Ber. Akad. Wissensch. Wien **129**, IIa, 813 (1920).
32) F. Ehrenhaft, Ann. Physik [4] **63**, 784 (1920).
33) R. Bär u. Luchsinger, Physik. Ztschr. **22**, 225 u. 615 (1921).
34) F. Ehrenhaft, Ann. Phys. [4] **56**, 81 (1918); Irene Parankiewicz, Ann. Physik [4] **57**, 504 (1918).
35) I. Mattauch, Anz. Wien. Akad. Wissensch. **57**, 203 (1920); Ber. Akad. Wissensch. Wien, **129**, IIa, 867 (1920).
36) Jos. Hoffmann, Ztschr. angew. Chem. **19**, 1089 (1906).
37) P. Fenaroli, Chemikerztg. **36**, 1149 (1912); **38**, 177 (1914); Koll. Ztschr. **16**, 53 (1915).
38) A. Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **23**, 294 (1902); A. Gutbier und J. Lohmann, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 407 (1905); A. Gutbier, Koll. Ztschr. **5**, 109 (1909).
39) Leon Lilienfeld, D.R.P. 403714 (1921).

Abgeschlossen im Januar 1927.

A. Lottermoser.

Tellur. Te.

Te = 127,51 (O = 16,000, Ag = 107,880).

Atomgewicht des Tellurs.

Kein anderes chemisches Element hat so häufige und so vielseitig begründete Veranlassung zu experimentellen und theoretischen Untersuchungen über sein Atomgewicht gegeben wie das Tellur. Aber trotz der großen Mühe, die auf die zum Teil sehr scharfsinnigen Versuche verwendet wurde, trotz der vielen theoretischen Erörterungen bei der Deutung der Versuchsergebnisse, trotz dieses selbst bei Atomgewichtsuntersuchungen ungewöhnlichen Aufwandes an geistiger Energie sind die Fragen, die mit dem Atomgewichte dieses merkwürdigen Stoffes verknüpft sind, auch heute noch nicht restlos geklärt worden. Schon die erste wichtige Aufgabe, die möglichst genaue Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs als einer Naturkonstanten, hat infolge der Mangelhaftigkeit der analytischen Untersuchungsverfahren zu schwankenden und häufig recht widersprechenden Ergebnissen geführt. Dann aber sind es noch zwei andere Probleme, die mit dem Atomgewichte des Te im engsten Zusammenhange stehend die Aufmerksamkeit der Naturforscher immer wieder von neuem geweckt und immer wieder Veranlassung zu erneuten Untersuchungen gegeben haben. Ist das Tellur ein einheitlicher Stoff oder liegt in diesem Elemente ein schwer zu enträtselndes Gemisch von mehreren, chemisch identischen oder zum mindesten sehr ähnlichen Elementen mit verschiedenen Atomgewichten vor, sodaß das tatsächlich beobachtete Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs nur ein Mittelwert aus mehreren andern Atomgewichten, aber keine Naturkonstante ist? Die andere Frage aber beschäftigt sich mit der Stellung des Tellurs im natürlichen System der chemischen Elemente und lautet im besonderen: Ist das Atomgewicht des Tellurs größer oder kleiner als das des Jods?

Die Beantwortung dieser eng zusammengehörigen Fragen ist dadurch sehr erschwert worden, daß die genaue Festlegung des Atomgewichtes des Te infolge der analytisch wenig günstigen Eigenschaften dieses Elementes und seiner Verbindungen selbst bis heute nicht befriedigend erfolgt ist. Es fehlt eigentlich auch heute noch an einem Verfahren, das den modernen Ansprüchen an genaueste Atomgewichtsbestimmungen vollständig genügt. Einerseits bietet die Reinigung und Befreiung des Tellurs von den letzten Spuren fremder Elemente an und für sich schon erhebliche Schwierigkeiten, zumal die Erkennung der letzten Spuren der Verunreinigungen auf dem hier allein in Betracht kommenden spektroskopischen Wege recht umständlich ist; andererseits fehlt es an einer Tellurverbindung, die sich aus einer anderen, wohldefinierten Tellurverbindung durch völlig einwandfreie, quantitative Umsetzung

gewinnen und in genügend einfacher, sicherer und bequemer Weise zur Wägung bringen läßt.

Die Veröffentlichungen zur Tellurfrage sind außerordentlich zahlreich; ihre kritische Durcharbeitung wird erleichtert durch das vortreffliche Werk von Pellini[117]) „Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen", das die Literatur bis zum Jahre 1914 in recht vollständiger Weise umfaßt.

I. Die Einheitlichkeit des Tellurs.

Die vielfach sehr erheblichen Abweichungen der von verschiedenen Forschern gefundenen Atomgewichtswerte, die zum Teil auf die Mängel der benutzten Verfahren, zum andern Teil auf verschieden große analytische Geschicklichkeit zurückzuführen sind, hat man wiederholt durch die Anwesenheit fremder Elemente im Tellur erklären wollen, und so spielt die Frage nach der Einheitlichkeit des Tellurs eine erhebliche Rolle bei den Atomgewichtsbestimmungen dieses Elementes. Die Hypothese, daß das gewöhnliche Tellur ein Gemisch verschiedener Elemente sei, wurde dann auch benutzt, um die sogenannte anomale Stellung von Tellur und Jod im natürlichen System der chemischen Elemente zu erklären. Lothar Meyer[17]) und Mendelejeff[18]) hatten die Eigenschaften der Elemente als Funktionen ihrer Atomgewichte betrachtet —, eine Annahme, die im vollen Umfange jedoch nicht zutrifft. Denn die Entwicklung der modernen Atomchemie lehrt, daß nur gewisse Eigenschaften, wie z. B. die Diffusionsgeschwindigkeit, eine Funktion des Atomgewichtes sind, während die meisten andern Eigenschaften von der Kernladungs- oder Ordnungszahl des Elementes abhängen. Unter Zugrundelegung der alten und damals ganz einleuchtenden Annahme mußte es jedoch als eine unverständliche, nur noch bei den Paaren A—K und Co—Ni sich wiederholende Ausnahme erscheinen, daß das Tellur mit dem höheren Atomgewichte auf Grund seiner Eigenschaften unzweifelhaft vor das Jod mit dem niedrigeren Atomgewichte zu stellen war. Diese Anomalie suchte Mendelejeff[18]) bei der Aufstellung des natürlichen Systems der Elemente zuerst dadurch zu beseitigen, daß er die Richtigkeit der Atomgewichtsbestimmungen des Te von Berzelius[11]) und von v. Hauer[14]) bezweifelte und im Vertrauen auf die Hypothese, daß die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen ihrer Atomgewichte seien, einfach das Atomgewicht des Te = 125 setzte. Von seinem kühnen, aber nicht ganz berechtigten Zweifel in die analytische Kunst des Berzelius kam Mendelejeff aber zurück und im Jahre 1889 sagte er[31]) in seiner Faraday-Lecture die Existenz eines dem Tellur sehr ähnlichen und im gewöhnlichen Tellur mit enthaltenen Elementes mit einem Atomgewicht von ungefähr 212 voraus, das er Dwi-Tellur Dt nannte, das leicht schmelzbar, kristallinisch, nichtflüchtig, metallisch, grau sein und die Dichte 9,3 zeigen sollte. Es sollte ein schwach saures und schwach basisches Dioxyd und durch energische Oxydation auch ein Trioxyd bilden, sowie eine Wasserstoffverbindung DtH_2, die weniger beständig als TeH_2 wäre. Die Verbindungen des Dwi-Tellurs sollten leicht reduzierbar sein, während das Element mit Metallen charakteristische Legierungen bilden sollte.

Die Frage nach der Einheitlichkeit des Te ist bis heute nicht zum Abschluß gekommen; aber sie hat ihren Sinn in den letzten Jahren erheblich

gewechselt. Während man ursprünglich an Beimischungen dachte, deren Atomgewichte und Eigenschaften von denen des Tellurs mehr oder weniger erheblich verschieden waren, stehen heute die Isotopengemische zur Erörterung, also Beimischungen, deren Atomgewichte von dem des Te nur um einige Einheiten verschieden sind, deren chemische Eigenschaften jedoch mit denen dieses Elementes vollständig zusammenfallen. Mit Sicherheit dürfen wir heute wohl annehmen, daß sich im sorgfältig gereinigten Tellur die erste Gruppe von Beimischungen, also Stoffe von erheblich abweichendem Atomgewicht und abweichenden Eigenschaften, nicht in analytisch nachweisbaren Mengen befinden, daß das Tellur in dieser Hinsicht ein durchweg einheitlicher Stoff ist.

Im Anschluß an die Voraussage Mendelejeffs über das Dwi-Tellur hatte Brauner[30]) zur Erklärung des anomalen Atomgewichtes des Tellurs angenommen, daß das wahre Tellur durch andere Elemente mit höheren Atomgewichten verunreinigt sei, wozu er sich auf Grund einiger Fraktionierungsversuche berechtigt glaubte. Die eine dieser Beimischungen nannte er[30]) Austriacum (Austrium) und hielt sie für identisch mit dem Dwi-Tellur Mendelejeffs. Unterstützt wurde die Annahme der Nichteinheitlichkeit des gewöhnlichen Tellurs durch Betrachtungen Grünwalds[32]) über das ultraviolette Spektrum des Te. Dieser kam auf Grund einer Prüfung der Wellenlängen der Linien des Te, Cu, Pb nach einem von ihm gefundenen Induktionsgesetze zu dem Schluß: „Die bisherigen Elemente Tellur, Antimon und Kupfer enthalten Spuren eines neuen, noch unbekannten Elementes der 11. Reihe der Mendelejeffschen Tafel. Das letztere ist einerseits dem Tellur, andererseits dem Wismut nahe verwandt und höchstwahrscheinlich identisch mit dem Elemente der VI. Gruppe und 11. Reihe: $R^{6,11}$ von dem ungefähren Atomgewicht 212, also mit von Dr. B. Brauner neuestens im Tellur entdeckten „Austriacum".“ Das „Dwi-Tellur" Mendelejeffs wurde später tatsächlich von Marckwald[72, 77]) als Radiotellur aufgefunden und erwies sich als identisch mit dem Polonium, welches das Atomgewicht 209 bis 210 besitzt und in seinen chemischen Eigenschaften das Homologe des Te ist. Indessen kann das anomale Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs gegenüber dem des Jods nicht auf eine Verunreinigung mit diesem merkwürdigen radioaktiven Elemente zurückgeführt werden, weil Po ein Element von zeitlich begrenzter Lebensdauer ist und sich nach 140 Tagen schon zur Hälfte in Blei umgewandelt hat. Eine Beimischung von Po zum Te müßte sich also schon nach kurzer Zeit durch einen neu auftretenden Pb-Gehalt des Te zu erkennen geben, wovon aber bisher bei keiner Untersuchung eine Andeutung zu finden war. Brauner[49, 52]) kam auch bald von seiner ersten Annahme der Verunreinigung des gewöhnlichen Te durch Dwi-Tellur zugunsten einer anderen Hypothese zurück. Nach der Entdeckung des Argons nahm er[49]) auf Grund der Regelmäßigkeiten des natürlichen Systems noch die Existenz von homologen Gliedern dieser inaktiven Elementengruppe an, darunter eines Tetrargons vom Atomgewichte 130, mit dem das gewöhnliche Tellur verunreinigt sein sollte. Dieses Tetrargon hat sich später als das chemisch indifferente Xenon erwiesen. Brauner führte aus, daß sich das Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs zusammensetzt aus dem des Tetrargons und dem des reinen Tellurs vom Atomgewichte 125,4, sodaß sich bei 50proz. Mischung 127,7 ergibt, ein Wert, den Brauner früher experimentell angenähert gefunden hatte. Eine ganz ähnliche Hypothese hatte zur gleichen

Zeit Lecoq de Boisbaudran[50]) geäußert. Er nimmt die Existenz von vier Gliedern der Argonfamilie an, und zwar besitzt das letzte Glied das Atomgewicht 132,71 ± 0,15, ist selten in der Natur anzutreffen und flüchtiger als das Tellur. Nachdem man aber die Eigenschaften des von Brauner und von Lecoq de Boisbaudran vorausgesagten Argonhomologen genauer erkannt hatte, mußte auch diese Hypothese fallen. Denn eine Verunreinigung des Tellurs und seiner Verbindungen durch dieses chemisch völlig indifferente Gas ist in analytisch merklichen Mengen nicht möglich.

Einige Jahre später glaubte Bettel[93]) die gesuchte Tellurverunreinigung in gewissen tellurhaltigen Silbererzen in einem β-Tellur gefunden zu haben, weil sich das hieraus erschmolzene tellurhaltige Silberkorn im geschmolzenen Zustande auffällig verhielt. Wie indessen Brereton Baker[94]) zeigen konnte, ist der Schluß Bettels auf ein neues Element unberechtigt. Denn Silbertellurid, das aus den verschiedensten Tellurproben hergestellt worden war, verspritzte beim Abtreiben mit Blei stets in derselben auffälligen Weise wie die Bettelsche Probe; die merkwürdige Verspritzerscheinung ist nicht auf die Anwesenheit eines neuen Tellurhomologen, sondern einfach darauf zurückzuführen, daß Silbertellurid eine geringere Oberflächenspannung als reines Silber hat.

Zur Klärung der Frage nach der Einheitlichkeit des Tellurs sind mehrere Experimentaluntersuchungen angestellt worden, die weiter unten erörtert werden, deren Ergebnisse aber hier schon vorweggenommen werden müssen, um zu zeigen, daß das gewöhnliche Tellur ein für unsere Zwecke einheitliches Element ist.

Gegen die Nichteinheitlichkeit des Tellurs spricht die Übereinstimmung der Atomgewichte, die man bei Anwendung der gleichen einwandfreien analytischen Verfahren mit Tellurproben der verschiedensten Herkunft erhalten hat. Bei sorgfältigem Arbeiten hat Tellur aus böhmischen, ungarischen, tasmanischen, japanischen, nord- und südamerikanischen Erzen stets Werte für das Atomgewicht geliefert, die merklich größer als das des Jods waren und unter sich innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenzen befriedigend übereinstimmten. Auch die Benutzung verschiedener analytischer Wege führte zu demselben Ergebnis. Da also sämtliche Tellurproben verschiedener Herkunft dasselbe Atomgewicht innerhalb der Versuchsfehler ergaben, so müssen wir annehmen, daß das Tellur entweder ein einheitlicher Stoff oder ein Gemisch von ungewöhnlich konstanter Zusammensetzung ist. Im Gegensatze hierzu haben z. B. die Untersuchungen an Bleiproben verschiedener Herkunft auch zu abweichenden Atomgewichtswerten für das Blei geführt. Da ferner die verschiedenen analytischen Verfahren ebenfalls praktisch dasselbe Atomgewicht für Te ergaben, so ist auch die letzte Annahme einer Beimischung nach konstanten Verhältnissen durchaus unwahrscheinlich. Schließlich spricht auch die Beschaffenheit des Funkenspektrums des reinsten Tellurs durchaus für die Einheitlichkeit dieses Elementes[119]).

Recht zahlreich sind dann die systematischen Trennungsversuche, denen verschiedene Tellurverbindungen unterworfen wurden, wobei dann die einzelnen Fraktionen auf das Atomgewicht des Te hin untersucht wurden. Den zum Teil sehr mühseligen und zeitraubenden Trennungen lag der Gedanke zugrunde, daß es sich beim Tellur vielleicht um ähnliche Verhältnisse wie bei den seltenen Erden handeln könne, deren Trennung infolge ihrer großen Ähnlichkeit ungemeine Schwierigkeiten macht, und Brauner[28, 29]) bezeichnete

unter dem Einflusse dieser Annahme das Tellur als „ein wahres Gadolinium“ der Schwefelgruppe.

Der erste, der die Annahme der Nichteinheitlichkeit des Te experimentell zu prüfen versuchte, war Wills[21]), der im Jahre 1879 gereinigtes Te mit KCN zusammenschmolz und durch die wässerige Lösung des Schmelzproduktes Luft hindurchleitete, wodurch allmählich Te ausgeschieden wurde; zwei so gewonnene Tellurfraktionen führten aber zu praktisch demselben Atomgewichte. Auch die spektroskopische Untersuchung beider Fraktionen ließ keinen Unterschied erkennen.

Recht eingehend hat sich dann Brauner[22, 28, 29, 30, 33]) in sehr sorgfältigen Arbeiten mit der Zerlegung des Te beschäftigt. Er ist dabei zu widersprechenden Ergebnissen gekommen, hat aber schließlich eine Zerlegbarkeit in chemisch verschiedene Bestandteile nicht sicherstellen können. Die allmähliche Oxydation des gelösten Kaliumtellurids durch Luftsauerstoff ergab in vier Fraktionen einer größeren Tellurmenge keine Unterschiede im Atomgewicht, ebensowenig die fraktionierte Sublimation des Tellurtetrabromids im Vakuum. Dieses letzte Ergebnis ist besonders hoch zu bewerten, da die Bestimmung des Broms im $TeBr_4$ als AgBr von Brauner zu einem außerordentlich genauen Verfahren ausgearbeitet worden ist. Zu andern Ergebnissen indes, die zugunsten einer Nichteinheitlichkeit des Tellurs sprächen, glaubte Brauner zu gelangen, als er eine salzsaure Lösung von TeO_2 fraktioniert mit SO_2 ausfällte, verschiedene der ausgefällten Te-Fraktionen dann im H_2-Strom destillierte, in $TeBr_4$ überführte, dieses dann sublimierte und auf das Atomgewicht des Te hin untersuchte. Bei gleichmäßiger Behandlung erhielt er zwar auch gleiche Atomgewichte; wurde aber die Destillation des Te oder die Sublimation des $TeBr_4$ nicht vollständig durchgeführt, so ergaben sich für den Rückstand höhere Atomgewichte. Brauner nahm an, daß durch die Destillation des Te im H_2-Strom derjenige Bestandteil entfernt werde, durch den das Atomgewicht erhöht werde. Indessen ist dieser angebliche Bestandteil, wie eine eingehende Erörterung der Braunerschen Versuche durch Staudenmaier[51]) gezeigt hat, nicht schon im ursprünglichen, gereinigten Tellur enthalten, sondern wird durch Bildung von $TeBr_2$ im $TeBr_4$ vorgetäuscht. Ebensowenig beweisend für die Verunreinigung des Te durch andere Stoffe sind dann auch Brauners Versuche mit Tellurdibromid, einem sehr hygroskopischen und zweifellos sehr unbeständigen Stoffe, der nach der Sublimation im Vakuum zu hohe Atomgewichte lieferte. Auch hier können wir uns Staudenmaiers Erörterung anschließen und die ungewöhnlich hohen Werte besser durch eine Verunreinigung des Dibromids infolge hygroskopischer Zersetzung, als durch Annahme eines fremden Elementes mit höherem Atomgewichte im Tellur erklären.

Im Jahre 1895 brachte Brauner[49, 52]) einen neuen Beitrag zur Frage und fällte die wässerigen Lösungen des Natriumsulfotellurats fraktioniert, ohne daß sich diesmal Anzeichen für die Nichteinheitlichkeit des gewöhnlichen Tellurs fanden.

Zur gleichen Zeit hatte Staudenmaier[51]) eine größere Menge reinster Tellursäure durch Kristallisation in vier Fraktionen zerlegt, die aber in bezug auf das Atomgewicht des Te keine Unterschiede zu erkennen gaben.

Im Jahre 1900 versuchten Norris, Fay und Edgerly[62]) das Tellur durch fraktionierte Kristallisation des Kaliumhexabromotellureats zu zerlegen, indem sie 800 g K_2TeBr_6 nicht weniger als 217 Kristallisationen unterwarfen

und zum Schluß die löslichere und die weniger löslichere Salzfraktion zur Bestimmung des Atomgewichtes des Te verwandten. Der Unterschied liegt innerhalb der Versuchsfehler, sodaß von einer Zerlegung des Tellurs keine Rede sein kann.

Ebenso erfolglos waren die Versuche Steiners[66]), das Diphenyltellurid $(C_6H_5)_2Te$ durch fraktionierte Destillation zu zerlegen.

Ebenfalls durch Überführung in Diphenyltellurid und in das feste, gut kristallisierende Diphenyltelluriddibromid suchte 1901 Pellini[67]) sein Tellur zu reinigen. Da er aber auch mit diesem, über organische, vielfach umkristallisierte Verbindungen gereinigten Tellur praktisch dieselben Atomgewichte erhielt wie seine Vorgänger, so schließt er, daß sich auch durch seine Versuche die Existenz eines fremden Elementes von abweichendem Atomgewicht im Tellur nicht nachweisen lasse.

Zur Reinheitsprüfung des Tellurs hat 1901 Köthner[65]) in sehr sorgfältiger Weise das Funkenspektrum dieses Elementes verwendet, und er kommt zu dem Schlusse, daß wir bisher keinen Grund haben, das Tellur nicht als einheitliches Element aufzufassen.

Gutbier[70]) konnte durch fünffache fraktionierte Kristallisation der Tellursäure keine Zerlegung des Te bewirken, wozu allerdings auch die Anzahl der Fraktionen zu dürftig war.

Im Jahre 1906 nahm Norris[86]) seine Zerlegungsversuche wieder auf, da er den Ergebnissen seiner früheren fraktionierten Kristallisation des Kaliumhexabromotellureats etwas zweifelnd gegenüberstand. Denn wenn Te und das vermutete höhere Homologe, das Dwi-Tellur, miteinander isomorph sind, wie es zu erwarten ist, dann werden die entsprechenden Kaliumhexabromosalze ebenfalls isomorph sein und miteinander Mischkristalle bilden, sodaß eine Trennung durch fraktionierte Kristallisation kaum möglich sein wird. Aus diesem Grunde versuchte es Norris mit der fraktionierten Destillation des TeO_2, das er so in fünf Fraktionen zerlegte, die aber dasselbe Atomgewicht lieferten. Tellur ist demnach auch hiernach kein Gemisch.

Sehr eingehend haben sich 1907 Baker und Bennet[89]) mit der Frage der Zerlegbarkeit des Tellurs beschäftigt und verschiedene Verfahren benutzt. Es wurde die auf zwei verschiedenen Wegen gewonnene Tellursäure fraktioniert kristallisiert und in 6 bzw. 8 Teile zerlegt, die aber zu praktisch denselben Atomgewichtswerten führten. Auch fand Crookes spektroskopisch zwischen dem Te der ersten und letzten Fraktion der zweiten Säure keinen Unterschied. Ebensowenig unterschieden sich Tellurproben, die durch Auslaugen von Bariumtellurat und aus dem ungelösten Rückstande erhalten worden waren. Auch die fraktionierte Destillation des elementaren Tellurs im H_2-Strom, des $TeCl_4$, des TeO_2, sowie die fraktionierte Zersetzung des Tellurwasserstoffs führte nicht zu verschiedenen Ergebnissen. Schließlich zersetzte Norris das Tellurtetrachlorid hydrolytisch und schied Te elektrolytisch aus Lösungen von K_2TeBr_6 ab, ohne auch hier eine Andeutung für die Anwesenheit eines Tellurhomologen von höherem Atomgewichte zu bekommen.

Eine ebenfalls sehr mühselige Untersuchung führte in demselben Jahre Marckwald[90]) aus, der 1,5 kg Tellursäure durch viele hundert Kristallisationen in 20 etwa gleich große Fraktionen zerlegte, ohne daß sich aber zwischen der ersten und der letzten Fraktion der mindeste Unterschied in bezug auf das Atomgewicht zeigte. Er zweifelt daher an der Einheitlichkeit des Tellurs nicht im mindesten mehr.

Etwas ungewöhnliche Wege zur Aufspaltung des Tellurs schlug 1908 Lenher[92]) ein. Er ließ auf Tellur wasserfreie Chloride wie $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $POCl_3$, $SbCl_5$ einwirken, wodurch ein Teil des Te als Tetrachlorid in Lösung geht. Ferner wurde $TeCl_4$ durch $FeCl_2$ teilweise reduziert und durch konzentrierte Salzsäure und Luftsauerstoff etwas Te in Lösung gebracht. Aber weder die gelösten Anteile noch die zurückgebliebenen Mengen zeigten abweichende Atomgewichte.

Sehr auffällig und im Gegensatz zu den bisherigen sind die Ergebnisse, die 1909 Browning und Flint[99]) bei der Hydrolyse von $TeCl_4$ mit Wasser erhielten. Sie oxydierten sorgfältig gereinigtes Tellur zum Dioxyd und führten 114 g in das Tetrachlorid über, das in möglichst wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und dann mit 4 Liter kochendem Wasser verdünnt und abgekühlt wurde, sodaß sich ein Teil des $TeCl_4$ als hydrolysiertes TeO_2 ausschied. Es waren 76 g, während der Rest von 38 g durch Zusatz von NH_3 und Essigsäure abgeschieden wurde. Die beiden Anteile wurden in gleicher Weise weiterhydrolysiert, und nach erneuter Wiederholung wurden so acht Fraktionen erhalten. Die achte Fraktion wurde zurückgesetzt und die übrigen in entsprechender Weise von neuem fraktioniert hydrolysiert, indem jedesmal die achte Fraktion zurückgesetzt und mit den bereits gewonnenen vereinigt wurde. Auf diese Weise wurden schließlich 50 g Wasserfraktion (α) und 13 g Ammoniakfraktion (β) gewonnen, deren Atomgewichte nach drei verschiedenen Verfahren zu stark abweichenden Werten führten. Demnach schien das $TeCl_4$ durch das angewendete Hydrolysenverfahren in zwei Anteile zerlegt worden zu sein, die sich durch die Größe des Atomgewichtes des darin enthaltenen Tellurs merklich voneinander unterschieden. Dieses Ergebnis war zu auffallend, um nicht nachgeprüft zu werden. Denn es stand nicht nur im Gegensatz zu den Ergebnissen der Hydrolyse am $TeCl_4$ von Baker und Bennett, sondern auch fast sämtlicher anderer Verfahren zur Zerlegung des Te.

Zunächst setzte Flint[102]) die Versuche allein fort und hydrolysierte das Tetrachlorid von 500 g Tellur derselben Herkunft wie bei den vorhergehenden Versuchen, wobei die Fraktionierung noch erheblich weiter wie vorhin getrieben wurde. Es wurden auch diesmal merkliche Unterschiede der verschiedenen Fraktionen beobachtet, vor allem ein Sinken des Atomgewichtes der Wasserfraktion. Das im Wasser zurückbleibende Tellurtetrachlorid wurde ebenfalls weiterfraktioniert und zeigte merkwürdigerweise in der achten, neunten und zehnten Fraktion farbige Niederschläge, die aber nur reine Te-Reaktionen gaben! Diese auffallenden Ergebnisse suchte Flint nun auch durch fraktionierte Kristallisationsversuche mit basischem Tellurnitrat zu stützen. Der löslichere Nitratanteil ergab bei der Hydrolyse ein Tellurprodukt, welches ein anderes Atomgewicht als das schwerer lösliche ergab. Auch hier konnte Flint bei weiterem Fraktionieren einen orangefarbigen Niederschlag auffinden, wie er ihn schon bei den Hydrolysen des $TeCl_4$ festgestellt hatte. Bei Bestätigung ihrer Richtigkeit wären diese Versuche von größter Wichtigkeit für das Atomgewicht des Tellurs geworden; aber es wurde bald nachgewiesen, daß Flints Arbeiten einer strengeren Kritik nicht standhielten und daß sie kein Beweis für die Zerlegbarkeit des gewöhnlichen Tellurs waren. Flints Material war durchaus nicht so rein gewesen, als er angenommen hatte. So konnten Uhler und Patterson[115]) beträchtliche Mengen von Eisen in den gefärbten Fraktionen nachweisen. Die schwanken-

den Atomgewichte seiner verschiedenen Fraktionen sind auf Verunreinigungen mit fremden Elementen zurückzuführen, die zum Teil im Ausgangsmaterial enthalten, zum Teil während der Zerlegungsversuche eingeschleppt worden waren.

Harcourt und Baker[104]) arbeiteten genau nach der Vorschrift Flints, gingen aber von der sehr sorgfältig gereinigten Tellursäure Marckwalds[90]) aus. Sie konnten nach der vierten Fraktion bei der Hydrolyse des $TeCl_4$ nicht den geringsten Unterschied in den Atomgewichten feststellen, sodaß sie die weitere Nachprüfung aufgaben und die Nichtzerlegbarkeit des Tellurs auf diesem Wege feststellten.

Im Jahre 1912 prüfte Pellini[106]) das Verfahren von Flint nach, konnte aber bei strenger Befolgung der angegebenen Arbeitsweise keine Zerlegung in Fraktionen von verschiedenem Atomgewicht beobachten. Wohl fand er, daß sich in den letzten Anteilen unvermeidliche Verunreinigungen einschlichen, nach deren Beseitigung aber wieder das normale Atomgewicht des Ausgangsproduktes auftrat. Von Bedeutung ist ferner der Nachweis Pellinis, daß das Verhältnis zwischen dem durch Hydrolyse ausgefällten und dem in Lösung zurückbleibenden Teile des $TeCl_4$ bei sorgfältigem Arbeiten und Abwarten des Eintretens des Gleichgewichtes in den verschiedenen Fraktionen konstant ist. Auch dies deutet mit Sicherheit darauf hin, daß keine Zerlegung des Te bei der fraktionierten Hydrolyse in verschiedene Bestandteile stattfindet. Pellini konnte seine negativen Ergebnisse dann noch durch fraktionierte Elektrolyse von Tellurdioxyd, das in Schwefelsäure und Ammoniumbitartrat gelöst war, bestätigen. Ebensowenig wie bei den Elektrolysen von Baker und Bennett wichen die verschiedenen elektrolytischen Fraktionen in ihren Atomgewichten praktisch voneinander ab.

Mit wenig Glück hat sich dann Flint[107]) gegen die negativen Befunde von Harcourt und Baker und von Pellini zu verteidigen versucht. Er wiederholte seine Zerlegungsversuche mit einem technischen Tellur, das bei der Hydrolyse aber nicht die geringste Neigung zur Bildung von Fraktionen verschiedenen Atomgewichts zeigte. Er meint, daß die vielen andern begleitenden Elemente den Gang der Hydrolyse störend beeinflußt hätten! Obwohl damit seine angeblichen Zerlegungsergebnisse als nicht zutreffend erkannt waren, haben sich doch noch einige andere Forscher mit Rücksicht auf die Wichtigkeit dieser Frage nach der Einheitlichkeit des Tellurs mit Flints Fraktionierungen beschäftigt.

So wiederholte Morgan[108]) 1912 die Hydrolysenversuche mit großen Mengen Tellur, konnte aber auf Grund seines Befundes nur die Einheitlichkeit seines Tellurs bestätigen.

Schließlich hat sich noch Dudley nebst zwei Mitarbeitern eingehend mit dem Problem der Komplexität des Tellurs befaßt. Mit E. V. Jones[110]) zusammen erörtert er 1912 die Fragen, ob Tellur ein einheitliches Element, ob es durch Dwi-Tellur vom Atomgewichte 212 verunreinigt sei, oder ob es gleich dem Didym ein Gemisch von zwei sehr ähnlichen, sich im Atomgewicht nur wenig unterscheidenden Elementen sei. Zur Prüfung reduzieren sie eine wässerige Lösung von $TeCl_4$ durch allmählichen Zusatz von salzsaurem Hydrazin und stellen so aus 135 g reinem Tellur 20 Fraktionen her. Bei der Untersuchung der Funkenspektren der verschiedenen Fraktionen stellten sich keine Unterschiede heraus. Auch drei weitere Fraktionen stimmten damit überein uud führten zu dem Schlusse, daß eine Zerlegung des Tellurs

in einfachere Bestandteile nicht stattgefunden hatte. Nach Dudley und Jones bleibt daher nur noch ein dem Didym ähnliches Gemisch zur Erörterung übrig.

Im Jahre 1913 haben dann Dudley und Bowers[113]) diese Prüfung fortgesetzt und gefunden, daß die Atomgewichte der verschiedenen durch Einwirkung des Hydrazins erhaltenen Fraktionen keine merklichen Unterschiede aufweisen. Die Bestimmung des Atomgewichtes des Te mit Hilfe der Nitratmethode erwies sich als ungeeignet. Deshalb wurden die Atomgewichte der verschiedenen Fraktionen, die mit Hilfe des Nitratverfahrens erhalten worden waren, nach der synthetischen Tellurtetrabromidmethode bestimmt. Auch hier konnten praktisch keine Unterschiede festgestellt werden, die etwa auf eine Zerlegung des Tellurs schließen lassen könnten.

Wir kommen somit auf Grund der vielen, zum Teil sehr mühseligen und eingehenden Untersuchungen zu dem Schluß, daß im sorgfältig gereinigten Tellur keine anderen wesensfremden Elemente enthalten sind. Das Tellur besitzt zweifellos ein Atomgewicht, welches etwas höher als das des Jods ist, und ist insofern ein einheitliches Element, als ihm keine andern Elemente beigemischt sind, die ein erheblich höheres oder niedrigeres Atomgewicht und andere chemische und physikalische Eigenschaften besitzen.

Indessen darf nicht verhehlt werden, daß wir auf Grund der Erkenntnisse der Chemie der radioaktiven Stoffe doch noch die Möglichkeit besitzen, eine Erklärung für das höhere Atomgewicht des Te gegenüber dem des J zu finden. Für eine Anzahl von Elementen, besonders für solche mit Atomgewichten, die von ganzen Zahlen stärker abweichen, ist mit großer Wahrscheinlichkeit sichergestellt worden, daß sie Isotopengemische sind, also Gemische von Elementen, deren Atomgewichte zwar etwas voneinander abweichen, deren chemische Eigenschaften aber völlig gleich sind, sodaß eine Trennung auf chemischem Wege nicht möglich ist. Diese Verhältnisse sind beim Blei bereits untersucht worden und haben die angedeuteten Annahmen bestätigt. Auch Jod und Tellur können Isotopengemische sein, und beim Jod will Kohlweiler[121]) bereits eine Trennung der chemisch untrennbaren Isotopen durch Diffusion vollzogen haben. Dann wird das Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs ebenso wie das des gewöhnlichen Jods von dem Mischungsverhältnis der Isotopen verschiedenen Atomgewichts abhängen und wir hätten es nur mit Mittelwerten zu tun, die sich nicht miteinander vergleichen lassen. Vergleichen lassen würden sich nur entsprechende Isotopen beider Elemente, und möglicherweise würden diese dann paarweise die richtige, für das natürliche System charakteristische Reihenfolge aufweisen. Dann würde das Tellur als nichteinheitlich zu betrachten sein, aber in einem andern, als dem bisher angenommenen Sinne.

Zugunsten dieser Annahme spricht auch der Umstand, daß das nächst höhere Homologe des Tellurs, das Dwi-Tellur Mendelejeffs, einer ganzen isotopen Gruppe von Elementen entspricht, die sämtlich die Ordnungszahl 84 besitzen, nämlich Po (RaF), AcC′, ThC′, RaC′, AcA, ThA und RaA, deren Atomgewichte zwischen 210 und 218 liegen und von denen bisher nur das Po etwas besser bekannt ist und in seinen chemischen Eigenschaften dem Te entspricht. Eine chemische Trennung dieser isotopen Glieder ist nicht möglich.

Inzwischen hat Aston[124]) mit Hilfe seines Massenspektrographen festgestellt, daß Tellur ein Gemisch dreier Isotopen ist, von denen hauptsächlich

Te_{128} und Te_{130} vorhanden sind, während Te_{126} nur in geringer Menge auftritt. Aston schließt aus seinen Messungen, daß das Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs etwas größer als 128 sein sollte. Er ist interessant, daß die drei Tellurisotopen mit drei Xenonisotopen isobar sind. Es entsprechen sich Te_{126} und X_{126}, Te_{128} und X_{128}, und Te_{130} und X_{130}. Beim Jod hingegen haben sich bisher keine Isotopen feststellen lassen.

Für die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen indessen müssen wir das Tellur ohne Zweifel als einen chemisch und physikalisch einheitlichen Stoff betrachten.

II. Wahl des Atomgewichtes.

Schon frühzeitig konnte Berzelius auf Grund seiner Untersuchungen über das Tellur und seine Verbindungen die atomistische Zusammensetzung des Tellurdioxyds und damit die Größenordnung des Atomgewichtes von Te in bezug auf Sauerstoff feststellen. Er schreibt im Jahre 1818[3, 5]: „Dieses Metall hat nur ein einziges Oxyd, welches auf 100 Teile Metall 24,8 Teile Sauerstotf aufnimmt. (Koningl. Vet. Acad. Handl. **1813**, S. 175.) Dieses Oxyd vertritt wechselweise bald die Stelle einer Basis gegen Säuren, bald die Stelle einer Säure gegen stärkere Basen, und enthält in seinen neutralen Vereinigungen zweimal soviel Sauerstoff als die Basis, die es neutralisiert. Wir können daher annehmen, daß es zwei Atome Sauerstoff enthalte und hiernach beträgt das Gewicht eines Atoms Tellur 806,45" (bezogen auf O = 100 oder Te = 129, bezogen auf O = 16). Ferner ergaben ihm 2 g tellurigsaures Bleioxyd 1,57 g Bleisulfat. „Diese enthalten 1,156 g Bleioxyd, worin 0,0827 Teile Sauerstoff sich befinden. Die rückständigen 0,844 g Telluroxyd enthalten 0,168 Teile Sauerstoff; nun ist aber $0{,}0827 \cdot 2 = 0{,}1654$ und daraus ergibt sich also, daß das Telluroxyd (d. h. das heutige Tellurdioxyd) als Tellursäure betrachtet, zweimal soviel Sauerstoff enthält als die Basis, von der es neutralisiert wird." Einige Jahre später stellt Berzelius[12]) diese Annahme auf Grund der inzwischen erweiterten Kenntnisse sicher: „Meine Versuche haben gezeigt, daß das Tellur, gleich dem Schwefel und Selen, zwei Säuren bildet, von denen die eine zwei, die andere drei Atome Sauerstoff enthält. Die Gleichartigkeit in den chemischen Eigenschaften zwischen Tellur, Schwefel und Selen macht es höchst wahrscheinlich, daß das Tellur in diesen Säuren zu einem Atom enthalten ist." An dem von ihm so auf rein chemischem Wege abgeleiteten Atomgewichte von der Größenordnung 127 hat Berzelius energisch festgehalten, als einige Jahre später aut Grund unrichtiger Bestimmungen der spezifischen Wärme dieses Elementes eine Halbierung seiner Zahl vorgeschlagen wurde. Daß die Größenordnung des Telluratomgewichtes von Berzelius richtig gewählt worden war, wird heute von keiner Seite bestritten; sie steht auch mit vielen andern Eigenschaften des Te in bester Übereinstimmung.

a) Regel von Dulong und Petit. Die spezifische Wärme des Tellurs ist zuerst von Dulong und Petit[4]) bei ihrer großen Untersuchung über die Atomwärme der chemischen Elemente bestimmt, aber viel zu hoch gefunden worden, nämlich zu 0,0912. Hieraus berechneten die beiden Forscher das Atomgewicht des Te zu 6,5/0,0912 = ungefähr 71, also nur ungefähr halb so groß, als Berzelius auf rein chemischem Wege gefunden hatte. Gegen diese Herabsetzung des Atomgewichtes des Tellurs erhob Berzelius

mit Recht energischen Widerspruch. Er wollte lieber die Regel von Dulong und Petit fallen lassen, als von seinem chemisch wohlbegründeten Atomgewicht abgehen. Später stellte sich dann auch heraus, daß die spezifische Wärme des Te viel zu hoch bestimmt worden war, und mit dem richtigen Werte ist nun alles wieder in bester Übereinstimmung[103]). Kahlbaum, Roth und Siedler[75]) fanden den Wert 0,04878, sodaß sich das Atomgewicht des Te zu 6,5/0,04878 = ungefähr 118 ergibt, eine eindeutige Bestätigung der Größenordnung des Wertes von Berzelius.

b) Molekulargewichte. Die Schlüsse, die man aus den Dampfdichtebestimmungen des elementaren Tellurs auf die Größenordnung seines Atomgewichtes ziehen kann, sind unsicher, da die Atome des Te ebenso wie die des S und des Se große Neigung zur Polymerisation haben, deren Grad stark von der Temperatur abhängt. Bis 1800° beträgt die Dampfdichte gegen 260, bezogen auf $O_2 = 32$; bei höheren Temperaturen sinkt dieser Wert und ist bei 2100° nach v. Wartenberg[91]) 152 bis 154. Er scheint sich also dem Wert des Berzelius 128 zu nähern. Ein größerer Wert für das Atomgewicht des Te als 128 kommt demnach nicht mehr in Frage.

Sichere Schlüsse für die Wahl des Atomgewichtes können wir dann aber aus den Dampfdichten einiger Te-Verbindungen ziehen. Von Ernyei[61]) ist die Dampfdichte des Tellurwasserstoffs zu 129,6, bezogen auf H = 1, gefunden worden. Da die Zusammensetzung dieser Verbindung sich aus chemischen Betrachtungen zu TeH_2 ergibt, so liegt das Atomgewicht des Te hiernach bei 127,6. Zu demselben Ergebnis führt auch die Dampfdichtebestimmung des Tellurtetrachlorids durch Michaelis[26]), der dafür den Wert 262 fand, während sich für $TeCl_4$ mit Te = 127 der Wert 269 berechnet. Auch aus der Zusammensetzung der zahlreichen organischen und unorganischen Tellurverbindungen geht eindeutig hervor, daß das Atomgewicht des Te bei 127 liegen muß, da in keiner Molekel weniger als diese Menge gefunden wurde.

c) Isomorphie. Die Isomorphieverhältnisse des Tellurs und seiner Verbindungen sind seit langem ein beliebter Gegenstand der Untersuchung gewesen, da man hieraus einen Hinweis auf die Stellung des Te im natürlichen System der Elemente zu erhalten hoffte. Aus diesen, zum Teil recht auffallenden isomorphen Beziehungen läßt sich aber auch die Größenordnung des Atomgewichts des Te mit großer Sicherheit ableiten. So sind nach Groth[82]) die Sulfide, Selenide und Telluride von Cu_2, Ag_2, Zn, Hg und Pb je unter sich isomorph, sodaß sich hieraus das Atomgewicht des Tellurs in bezug auf die bekannten Atomgewichte des S und des Se ergibt. Durch die isomorphen sauren Rubidiumsulfate, -selenate und -tellurate wird diese Beziehung noch weiter gesichert. Ferner wird das Atomgewicht des Te durch die isomorphen Salze Cs_2TeCl_6 und Cs_2PbCl_6 mit dem bekannten des Bleis verknüpft. Nach Retgers[36, 41, 44, 48, 54]) sind auch die Salze $K_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ und $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ miteinander isomorph, sodaß sich auch aus dieser Beziehung zu einem Platinmetall die Größenordnung des Atomgewichts des Te mit erneuter Zuverlässigkeit ergibt. Dieses isomorphe Netz vom Tellur zu andern Elementen läßt sich noch weiter ausspinnen, aber für die Festlegung der Größenordnung des Atomgewichtes des Tellurs dürften die gemachten Angaben vollauf genügen. Es ergibt sich so ganz eindeutig, daß das Atomgewicht des Tellurs in der Nähe von 127 liegt.

III. Stellung des Tellurs im natürlichen System.

Die Einordnung des Tellurs in das natürliche System der chemischen Elemente hat wiederholt Veranlassung zu eingehenden Erörterungen gegeben, weil hierbei scheinbar unüberbrückbare Widersprüche zwischen Atomgewicht, Eigenschaften und Stellung zu überwinden waren. Auf Grund genauerer Untersuchungen hatte sich herausgestellt, daß das Atomgewicht des Te etwas größer als dasjenige des J war. An der Richtigkeit des Jod-Atomgewichts 126,93 bei Ag = 108,880 ist bis auf einige Unsicherheiten in der dritten Dezimale wohl nicht mehr zu zweifeln. Ebenso ist heute kein Zweifel mehr möglich, daß das Atomgewicht des Te dicht bei 127,5 liegt und auf jeden Fall größer als dasjenige des J ist. Bevor nun die heutigen Grundlagen des natürlichen Systems der Elemente auf Grund der Erfahrungen der Radiochemie und der Ansichten über den Bau der Atome ausgearbeitet waren, wurde für die Einreihung eines Elementes in dieses System sein Atomgewicht als Grundlage benutzt. Da andererseits die Eigenschaften der Elemente Funktionen ihrer Atomgewichte sein sollten — ein Satz, der heute nur noch bedingt gültig ist —, so sollte die auf Grund der Atomgewichte gewählte Einordnung zugleich mit den Eigenschaften der Stoffe im Einklang stehen. Hier beim Tellur trat aber zum ersten Male ein scharfer Widerspruch zwischen Atomgewicht und Eigenschaften zutage, denn die alte Annahme, daß die Eigenschaften der Elemente Funktionen der Atomgewichte seien, traf hier offenkundig nicht zu. So wurde denn die neue Frage aufgeworfen, ob das Tellur auf Grund seiner Eigenschaften oder auf Grund seines Atomgewichts in das natürliche System einzureihen wäre.

Auf Grund des Atomgewichts müßte man das Tellur hinter das Jod stellen. Damit käme es aber in die Gruppe der Platinmetalle. Verschiedene Forscher[31, 41, 48, 79]) haben diesen Platz zwischen Ruthenium und Osmium mit gewissen Ähnlichkeiten einiger Verbindungen des Te einerseits und einiger Platinmetalle andererseits begründen wollen. Die Ähnlichkeit erstreckt sich hauptsächlich auf die Säuren vom Typus H_2XO_4, deren Kaliumsalze isomorph sind, wie z. B. $K_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ und $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$, ferner auf gewisse Übereinstimmungen im Verhalten der Di- und der Tetrachloride $OsCl_2$—$TeCl_2$ und $OsCl_4$—$TeCl_4$. Indessen stehen diesen geringfügigen und vielleicht auch noch zweifelhaften Ähnlichkeiten soviel widersprechende Eigenschaften entgegen, daß sich das Tellur mit Osmium und Ruthenium kaum in eine natürliche, verwandte Gruppe vereinigen läßt[35, 37, 43]). Die Widersprüche zeigen sich in den großen und regellosen Unterschieden in den Schmelzpunkten, Atomvolumen usw., die keine regelmäßige Änderung wie sonst in den natürlichen Familien der Elemente aufweisen. Ebensowenig wie die physikalischen Eigenschaften begründen auch die chemischen Verhältnisse dieser drei Elemente ihre Einordnung in eine Familie. Im Gegenteil käme das Tellur bei Zugrundelegung des Atomgewichtes hier in eine wesensfremde Gruppe hinein.

Wenn wir dagegen das Tellur nicht auf Grund seines Atomgewichtes, sondern seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften im natürlichen System unterzubringen suchen und es mit Schwefel und Selen zu einer eng verwandten Gruppe vereinigen, also das Te vor das Jod mit dem kleineren Atomgewicht stellen, so bleibt der wichtigste Vorteil des natürlichen Systems der Elemente, die Zusammenfassung der Elemente zu eng verwandten Gruppen und Familien, erhalten.

Daß Schwefel, Selen und Tellur sehr nahe verwandt sind, hat sich schon frühzeitig herausgestellt. Döbereiner[9]) faßte diese Elemente schon lange vor Aufstellung des natürlichen Systems zu einer Triade zusammen, weil das Atomgewicht des Se fast gleich dem arithmetischen Mittel der Atomgewichte der beiden andern Elemente war und weil sie auch chemisch zusammengehörten. Auf Grund dieser Zusammengehörigkeit sagte Döbereiner[9]) 1829 die Existenz der Tellursäure voraus, nachdem H_2SO_4 schon lange bekannt und H_2SeO_4 kurz vorher von Mitscherlich und Nitzsch[8]) entdeckt worden war. Gelegentlich sind wohl leise Zweifel an der Zusammengehörigkeit dieser drei Elemente erhoben worden. So wollte Retgers[44]) „die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf lenken, daß die alte Ansicht der Zugehörigkeit des Te zu Se und S wohl nicht so sicher ist, als man bis jetzt geglaubt hat". Indessen ist die Ähnlichkeit der drei Elemente so wohlbegründet, daß eine Abtrennung des Te heute nicht mehr in Frage kommen kann. Die Gruppenzusammengehörigkeit von S, Se und Te gründet sich auf folgende Tatsachen:

a) Physikalische Eigenschaften. Fast sämtliche physikalische Eigenschaften der drei Elemente S, Se und Te ändern sich mit ihren Atomgewichten in gleichmäßiger Weise, wie aus der untenstehenden Tabelle hervorgeht. Die Zahlenwerte der Eigenschaften des Se sind sogar häufig das arithmetische Mittel der entsprechenden Eigenschaftswerte von S und Te, eine Erscheinung, die in bezug auf das Atomgewicht schon frühzeitig aufgefallen war und als charakteristisch für das Mittelglied derartiger natürlicher Triaden von Elementen betrachtet wurde. Das Leitelement der sechsten Gruppe, der Sauerstoff, weicht in seinen Eigenschaften zu stark von den drei folgenden Elementen ab, als daß man ihn mit in die S—Se—Te—Gruppe hineinnehmen könnte, obwohl sein chemisches Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit S und Se und selbst mit Te nicht verkennen läßt.

	Schwefel	Selen	Tellur
Atomgewicht	32,063	79,20	127,5
Dichte	1,92—2,07	4,2—4,8	6,0—6,3
Atomvolumen	16—17	17—18	20—21
Farbe	Gelb	Rot-grau	Grau-schwarz
Schmelzpunkt	112,8° (rhomb.)	217° (met.)	452°
Siedepunkt	444,5°	688°	1390°
Zusammendrückbarkeit	12,9	12,0	—
Kubischer Ausdehnungskoeffizient	18,0	11,4	5,0
Atomfrequenz	3,0	2,06	1,85
Härte nach Mohs	2,0	2,0	2,3

Das Leitvermögen der drei Stoffe für Elektrizität und für Wärme ist gering, nimmt aber vom Schwefel über das Selen zum Tellur etwas zu und wechselt mit den verschiedenen Modifikationen. (Im Gegensatz dazu ist das Leitvermögen der Platinmetalle bedeutend größer, was ebenfalls gegen die Zuteilung des Tellurs zu den Platinmetallen spricht.)

b) Chemische Eigenschaften. Noch besser als aus der Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften geht die Zusammengehörigkeit der drei Elemente aus ihrem auffallend ähnlichen chemischen Verhalten her-

vor. Sie treten sowohl zwei- und vier-, als auch sechswertig auf und bilden in jeder Verbindungsstufe mit Wasserstoff und mit Sauerstoff Verbindungen von saurem Charakter. Das Verhalten der drei Elemente gegen Luft, Sauerstoff, Wasser ist völlig gleichartig. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ebenfalls entsprechend. In Wasser vollkommen unlöslich, vermögen sich diese Stoffe in konzentrierter Schwefel- und Selensäure mit charakteristischen Farben unter Bildung merkwürdiger durch Wasser leicht zersetzlicher, noch nicht völlig erforschter Verbindungen zu lösen.

Lösungsmittel	S	Se	Te
H_2SO_4	SSO_3 blau	$SeSO_3$ grün	$TeSO_3$ rot
H_2SeO_4	$SSeO_3$ (?) blau	$SeSeO_3$ (?) grün	$TeSeO_3$ (?) rot

Mit Wasserstoff bilden die drei Elemente Verbindungen vom Typus XH_2, die unter gewöhnlichen Umständen gasförmig, übelriechend und sehr giftig sind und durch gelinde Oxydationsmittel, selbst durch den Sauerstoff der Luft, leicht unter Abscheidung der betreffenden Elemente zersetzt werden. Die Eigenschaften dieser Verbindungen stufen sich mit dem Atomgewichte regelmäßig ab.

	H_2S	H_2Se	H_2Te
Schmelzpunkt	-83^0	-64^0	-48^0
Siedepunkt	$-60{,}2^0$	-42^0	etwa 0^0
Bildungswärme	$+2{,}73$ cal	$-25{,}1$ cal	$-34{,}9$ cal
Dissoziationskonstante in wäss. Lösung	$91 \cdot 10^{-8}$	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	etwa 10^{-2}

Auch die Metallsalze dieser schwachen Säuren weisen unter sich große Ähnlichkeit in den Löslichkeitsverhältnissen, in den charakteristischen Farben, in der Zersetzlichkeit durch Wasser, durch Oxydationsmittel usw. auf. Eine ebenso weitgehende Übereinstimmung findet man dann auch noch bei der Bildung der Polysulfide, -selenide und -telluride.

Mit Sauerstoff liefern die drei Nichtmetalle bei der Verbrennung Oxyde vom Typus XO_2, deren Löslichkeit in Wasser mit steigendem Atomgewicht abnimmt, während sich dabei Säuren vom Typus H_2XO_3 von mittlerer Stärke bilden. Durch stärkere Oxydationsmittel werden die Dioxyde in Trioxyde oder in Säuren vom Typus H_2XO_4 verwandelt. Während sich aber Schwefelsäure und Selensäure sehr nahe stehen und entsprechende Hydrate, isomorphe Salze usw. bilden, weicht die Tellursäure etwas ab, da das Dihydrat eine ausgesprochene Orthosäure H_6TeO_6 ist. Ferner sind isomorphe Beziehungen zwischen den Salzen von H_2SO_4 und H_2SeO_4 einerseits, H_2TeO_4 andererseits nur spärlich vorhanden.

Bemerkenswert ist, daß S und Te wasserfreie Trioxyde XO_3 zu bilden vermögen, während das entsprechende SeO_3 bisher noch nicht sicher dargestellt worden ist. Hierin entspricht das Selen dem benachbarten Brom, das bekanntlich auch keine Oxyde und keine Überbromsäure zu bilden vermag, wie denn auch keine Überselensäure bekannt ist. Schwefel- und Selensäure sind sehr starke Säuren, während die Tellursäure in ihren verschiedenen Formen schwächer erscheint.

Die Tellursäure bildet in einigen Salzen ein Übergangsglied zu der metallischen Untergruppe der sechsten Gruppe, zum Cr, Mo, W und U. So

entsprechen sich z. B. die Salze $Na_2TeO_4 \cdot 2H_2O$, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ und $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, ferner $Na_2TeO4 \cdot 4H_2O$ und $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$.

Es sei dann die Neigung der Säuren der drei Metalloide zur Bildung von Iso- und Heteropolysäuren hervorgehoben, die mit wachsendem Atomgewichte zunimmt: $H_2S_2O_7$, H_2SSeO_7, H_2SeCrO_7, H_2SCrO_7, $H_2Cr_2O_7$ usw.[123]). Von der Tellursäure ist außerdem eine große Anzahl von Heteropolysäuren mit Jodaten, Molybdaten usw. bekannt geworden.

Von andern Ähnlichkeiten, die eine Zusammenfassung zu einer Gruppe begründen, sei die oxydierende Wirkung der drei Säuren hervorgehoben, die bei der konzentrierten Schwefelsäure allerdings erst bei höheren Temperaturen merklich wird, bei der Selen- und Tellursäure aber, z. B. gegen Halogenwasserstoffsäuren, schon bei niedrigen Temperaturen zur Geltung kommt und bei der Tellursäure am ausgeprägtesten ist.

Von den Halogenverbinduugen der drei Elemente mögen die charakteristischen Hexafluoride hervorgehoben werden, die durch eine merkwürdige chemische Indifferenz ausgezeichnet sind. Es liegen die Schmelzpunkte des SF_6 bei -55^0, des SeF_6 bei -39^0 und des TeF_6 bei $-35{,}5^0$. Auch bei den zahlreichen andern Halogenverbindungen der drei Nichtmetalle treten überraschende Ähnlichkeiten auf, die schlagend beweisen, daß S, Se und Te eng zusammengehören.

Zum Schluß sei noch auf die große Übereinstimmung im Verhalten gewisser organischer Verbindungen der drei Stoffe hingewiesen. So entsprechen sich die Alkyl- und Arylsulfide, -selenide und -telluride in einer Weise, wie man es bei den Gliedern einer eng verwandten Familie nicht besser erwarten kann.

c) Isomorphe Beziehungen. Während Schwefel und Selen durch die isomorphen Beziehungen der Elemente und vieler ihrer Verbindungen eng miteinander verbunden sind und so ihre Zusammengehörigkeit erweisen, hat man die isomorphe Verwandtschaft des Tellurs mit diesen beiden Elementen erst seit einigen Jahren mit genügender Sicherheit feststellen können. Allerdings werden die drei Stoffe seit jeher als isomorph aufgeführt, aber der eindeutige Beweis für die Isomorphie des Tellurs hat lange auf sich warten lassen, so daß sich langwierige Erörterungen an diesen Punkt geknüpft haben.

Bei den reinen Elementen wird die Feststellung der Isomorphie dadurch erheblich erschwert, daß sie in verschiedenen polymorphen Formen aufzutreten vermögen, die in ihren Eigenschaften mehr oder weniger stark voneinander abweichen. Nach den Untersuchungen von Muthmann[35]), Ringer[76a]) u. a. bilden Schwefel und Selen beim Erstarren gemischter Schmelzen Mischkristalle, aus denen die Isomorphie beider Elemente sicher hervorgeht. Mit Hilfe der thermischen Analyse konnten chemische Verbindungen zwischen ihnen nicht nachgewiesen werden, was ebenfalls für ihre Isomorphie spricht. Auch Schwefel und Tellur vermögen nach Pellini[78,88,100]) und nach Jaeger[111]) und Chikashigé[105a]) beim Zusammenschmelzen keine chemischen Verbindungen miteinander zu bilden, wohl aber zwei Reihen von Mischkristallen. Demnach ist das Tellur ebenso wie das Selen mit dem Schwefel zweifellos isopolymorph und ist vor allem mit dem metallischen Selen isomorph.

Aber auch viele Verbindungen der drei Stoffe erweisen sich als eindeutig isomorph. So treten Cu_2S, Cu_2Se und Cu_2Te regulär und isomorph auf,

ebenso die entsprechenden Ag-, Pb-, Zn-Verbindungen[85]), wobei allerdings nicht vergessen werden darf, daß das beste Kriterium der Isomorphie, die gegenseitige Bildung von Mischkristallen, noch nicht festgestellt worden ist.

Daß die Sulfate und Selenate vieler Metalle isomorph sind, ist eine altbekannte Tatsache, während zwischen den Telluraten und den entsprechenden Salzen der Schwefel- und Selensäure trotz eifrigen Suchens lange keine isomorphen Beziehungen aufgefunden werden konnten. Erst Norris und Kingman[68]) konnten 1901 in einem einzigen Falle sichere Isomorphie nachweisen, nämlich zwischen dem sauren Rubidiumselenat $RbHSeO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$ und dem sauren Rubidiumtellurat $RbHTeO_4 \cdot 0{,}5\,H_2O$. Beide Salze bilden aus wässeriger Lösung miteinander Mischkristalle, wie Pellini nachwies; die Mischkristalle gehören dem Selenattypus an. Der kristallographische Nachweis der Isomorphie fehlt jedoch noch. Pellini[73]) gelang es auch, Mischkristalle zwischen dem sauren Rubidiumsulfat und -tellurat zu gewinnen, die dem Sulfattypus entsprechen.

Die isomorphe Zusammengehörigkeit des Te mit dem Se läßt sich auch noch über andere Verbindungen nachweisen. Nach Muthmann sind die K- und NH_4-Salze der Hexabromoselen- und -tellursäure isomorph, z. B. K_2SeBr_6 und K_2TeBr_6. Ferner konnten Norris und Mommers[64]) den Nachweis führen, daß auch die Dimethylaminsalze dieser beiden Säuren Mischkristalle miteinander bilden, während dies mit den entsprechenden Salzen der Platinbromwasserstoffsäure nicht der Fall ist. Hier treffen wir also auf die wichtige Tatsache, daß das Tellur in gewissen Verbindungen isomorph mit dem Se auftritt, nicht aber mit dem Platin. In neuester Zeit kommt allerdings P. Maier[122]) auf Grund einer umfangreichen Untersuchung zu dem Ergebnis, daß die Mono- und Dialkylaminsalze der Selen- und Tellurbromwasserstoffsäure nicht nur unter sich isomorph sind und Mischkristalle zu bilden vermögen, sondern daß sie auch mit den entsprechenden Salzen der Zinnbromwasserstoffsäure und damit auch der Platinbromwasserstoffsäure isomorph sind.

Nach Pellini[73]) sind auch Phenylbromselenid $(C_6H_5)_2SeBr_2$ und die entsprechende Tellurverbindung miteinander isomorph. Aus den Mischkristallversuchen geht sogar hervor, daß wir es hier mit einem ausgesprochenen Fall von Isodimorphie zu tun haben.

Auf Grund dieser Tatsachen müssen wir also im Gegensatz zu Retgers und andern annehmen, daß sich das Tellur in bezug auf die isomorphen Verhältnisse zweifellos dem S und Se anschließt. Ebenso wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften zwingen uns auch die isomorphen Beziehungen dazu, die drei Elemente S, Se und Te, gegebenenfalls mit dem Sauerstoff, in eine natürliche, eng verwandte Gruppe zusammenzufassen. Die überaus große Ähnlichkeit und Übereinstimmung der Eigenschaften dieser drei Elemente und ihrer Verbindungen ist in diesem Falle mit Recht für die Einordnung des Tellurs in das natürliche System der Elemente ausschlaggebend gewesen. Mit ausreichenden Gründen hat man die Rücksicht auf das ungewöhnliche Atomgewicht des Te gegenüber dem Jod fallen lassen und die anomale Stellung beider Elemente ruhig in Kauf genommen.

d) Erklärung der anomalen Stellung des Tellurs im natürlichen System. Die ursprüngliche Annahme, daß für die Einordnung eines Elementes im natürlichen System die Größe des Atomgewichtes maßgebend sei, hat sich nicht als durchweg richtig erwiesen, wie die Elementenpaare

A—K, Co—Ni und Te—J beweisen. Die angenommene funktionelle Beziehung zwischen Atomgewicht und Eigenschaften ist eben nicht in so einfacher Weise vorhanden, wie Mendeljeff einst angenommen hatte. Denn nur ein Teil der Eigenschaften hängt vom Atomgewichte ab, ein anderer, und vor allem die chemischen, jedoch von der Kernladungszahl und damit von der Ordnungszahl des Elementes. Will man also die Elemente ihren chemischen Eigenschaften entsprechend in das natürliche System der Elemente einreihen, so muß man für ihre Anordnung die Ordnungszahl zugrunde legen, die sich nach Moseley[112]) aus dem Hochfrequenzspektrum des Stoffes ergibt.

Sie beträgt für das Tellur 52. Damit kommt das Tellur zwischen Antimon mit der Ordnungszahl 51 und Jod mit der Ordnungszahl 53 zu stehen und bildet dann mit O, S und Se eine zusammengehörige Gruppe, wie es die meisten Eigenschaften auch erfordern. In die Platingruppe aber gehört das Tellur hiernach nicht.

So hat die viel erörterte Frage nach der sogenannten anomalen Stellung der beiden Elemente Tellur und Jod nun ihre Bedeutung verloren.

IV. Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs.

A. Gravimetrische Bestimmungen.

Erst im Laufe vieler Untersuchungen stellte es sich heraus, daß nur wenige Verbindungen des Tellurs zur Bestimmuug seines Atomgewichtes geeignet sind. Die ersten Atomgewichtsbestimmungen, bei denen dieser Punkt noch nicht genügend in Erscheinung getreten war, besitzen fast ausschließlich historisches Interesse.

1. Berzelius war der erste, der das Atomgewicht des Te zu bestimmen versuchte. Im Jahre 1812[1,2]) oxydierte er 3 g Te, die infolge der damaligen Kenntnisse nicht sehr weitgehend gereinigt waren und wohl etwas Selen und andere Fremdstoffe enthielten, durch Behandlung mit Salpetersäure und nachfolgendes Glühen zu 3,745 g TeO_2, sodaß sich hiernach aus 100 Teilen Te 124,83 Teile TeO_2 bilden. Hieraus folgt dann Te = **129.** Ferner ergaben ihm 201,5 Teile $PbTeO_3$ bei der Behandlung mit Schwefelsäure 157 Teile $PbSO_4$, woraus Te = **134** folgt.

Berzelius hat diese mehr vorläufigen Versuche bald zu verbessern gestrebt, indem er auf die Reinigung des verwendeten Tellurs besonderes Gewicht legte[6, 7, 10, 11]). Er führte sein Rohtellur in Kaliumtellurid über, aus dessen wässeriger Lösung das elementare Te durch Autoxydation mittels Luftsauerstoff frei von Se ausgefällt und zur weiteren Reinigung noch im H_2-Strom destilliert wurde. Dieses Te wurde dann wiederum mit HNO_3 oxydiert und in einem Platintiegel zu TeO_2 verglüht. Über dem schneeweißen TeO_2 bildete sich beim Erhitzen ein dünner gelber Ring, der aber beim weiteren Erhitzen mit den Stickoxyden verschwand. Es ergaben

		$Te:TeO_2$
1,2725 g Te	1,5895 g TeO_2	0,80056
1,5715	1,9635*)	0,80036
2,88125	3,600	0,80035

*) Statt dieser Zahl steht im Lehrbuch 5. Aufl. Bd. **3,** S. 1205 irrtümlicherweise 1,9365.

Da der erste Versuch von Berzelius selbst für weniger gut gehalten wird, so ziehen wir nur die beiden letzten in Betracht, von denen der letzte zur Kontrolle der andern in einem Glasgefäß ausgeführt worden ist. Mit dem Mittelwerte 0,800355 berechnet sich **Te = 128,3,** ein Wert, der sich von den besten heutigen Zahlen um fast eine Einheit entfernt.

2. Die nächste Untersuchung wurde erst im Jahre 1857 durch Ritter von Hauer[13, 14]) ausgeführt. Durch Behandlung von Tellur, das durch Reduktion von telluriger Säure mit SO_2 gewonnen war, in wässeriger Suspension mit Brom in Gegenwart von KBr stellte er Kaliumhexabromtellureat K_2TeBr_6 dar, das mehrere Male aus Wasser umkristallisiert und bei 120° getrocknet wurde. Abgewogene Mengen des Salzes wurden in verdünnter HNO_3 gelöst und mit $AgNO_3$ als AgBr gefällt, das dann getrocknet und gewogen wurde.

Indessen gibt v. Hauer leider nicht die gefundene Silberbromidmengen an, sondern nur den daraus mit Hilfe von Ag = 108,1 und Br = 80 berechneten prozentualen Bromgehalt des Salzes. Es waren in

2,000 g K_2TeBr_6	69,946 Proz. Br
6,668	69,8443
2,934	69,9113
3,695	70,0163
1,000	69,9001

Berechnet man mit Hilfe der von v. Hauer benutzten Atomgewichte rückwärts die Silberbromidmengen, so ergibt sich, daß in Summa 16,299 g K_2TeBr_6 26,792 g AgBr geliefert haben. Hieraus berechnet sich dann mit Ag = 107,880, K = 39,096 und Br = 79,196 für das Tellur der Wert

Te = 127,8,

der den besten heutigen Zahlen schon auffallend nahe kommt.

3. Im Jahre 1859 zeigte Dumas[15, 16]) an, daß er das Äquivalentgewicht des Tellurs zu 64,5 gefunden hätte, ohne aber über das Verfahren usw. den geringsten Aufschluß zu geben. Hieraus ergibt sich dann das Atomgewicht

Te = 129.

4. Nach der Aufstellung des natürlichen Systems der chemischen Elemente wandte sich das Interesse der Chemiker in vermehrtem Maße den Atomgewichten zu, und so untersuchte im Jahre 1879 Wills[21]) das Atomgewicht des Te von dem Gesichtspunkte aus, ob es größer oder tatsächlich kleiner als das des J wäre, wie es Mendelejeff gefordert hatte. Wills benutzte sowohl das Oxydationsverfahren von Berzelius als auch das Bromfällungsverfahren von v. Hauer. Das weitgehend gereinigte, fraktioniert gefällte und schließlich im H_2-Strom destillierte Tellur wurde spektroskopisch auf seinen Reinheitsgrad geprüft und in den verschiedenen Stufen der Reinigung miteinander verglichen, ohne daß sich Unterschiede nachweisen ließen.

Bei der Oxydation des Tellurs im Platintiegel mit Salpetersäure und mit nachfolgendem Glühen bis zur Gewichtskonstanz ergaben in fünf Versuchen 13,76876 g Te 17,20071 g TeO_2. Indessen schwanken die Ergebnisse dieser fünf Versuche erheblich, weil beim Glühen einmal ein kleiner Verlust eintrat und bei 2 Versuchen etwas Te (0,02846 und 0,00044 g) ungelöst zurückgeblieben war, was allerdings in Rechnung gestellt wurde. Aus der Summe der fünf Versuche ergibt sich **Te = 128,4.**

Um das Tellur sicherer in das Dioxyd überzuführen, versuchte Wills daher in einer zweiten Versuchsreihe, es mit Königswasser in einem Porzellantiegel zu oxydieren. Nach der leicht erfolgenden Oxydation wurde das TeO_2 zur Trockne eingedampft und mit HNO_3 wieder aufgenommen, worauf es zur Gewichtskonstanz geglüht wurde. Die erheblichen Fehler dieses Verfahrens infolge der Flüchtigkeit des $TeCl_4$ sind später von Brauner dargelegt worden. Es ergaben

		$Te : TeO_2$ =
2,85011 g Te	3,56158 g TeO_2	0,80024
3,09673 „ „	3,86897 „ „	0,80040
5,09365 „ „	6,36612 „ „	0,80012
3,26604 „ „	4,08064 „ „	0,80037
	Mittel	0,800282

In dieser Versuchsreihe sind die Abweichungen bedeutend geringer, jedoch macht die Flüchtigkeit des Tellurtetrachlorides bei der Auflösung in Königswasser das Ergebnis zweifelhaft. Aus dem Mittelwerte $Te : TeO_2$ folgt

Te = 128,2.

Wills hat dann noch K_2TeBr_6, das er bei 120° bis 160° getrocknet hatte, nach dem Verfahren v. Hauers auf Br analysiert. Nach der Auflösung in verdünnter HNO_3 und Fällung mit $AgNO_3$ ergaben

		$K_2TeBr_6 : AgBr$ =
1,70673 g K_2TeBr_6	2,80499 g AgBr	0,60848
1,75225 „ „	2,88072 „ „	0,60827
2,06938 „ „	3,40739 „ „	0,60732
3,29794 „ „	5,43228 „ „	0,60710
2,46545 „ „	4,05742 „ „	0,60764
	Mittel	0,607762

Auch hier sind die Abweichungen nicht unerheblich. Mit Ag = 107,880, K = 39,096 und Br = 79,916 folgt **Te = 127,1.**

Wie bereits oben erwähnt wurde, weisen die verschiedenen Fraktionen des Te nach Wills keine nennenswerten Unterschiede im Atomgewichte auf, so daß auf eine Zerlegung nicht geschlossen werden kann. Bemerkenswert ist die Bestätigung der Befunde von Berzelius und von v. Hauer, daß Te ein größeres Atomgewicht als J besitzt.

5. Nachdem Wills durch seine Ergebnisse diesen auffallenden Widerspruch gegen die grundlegende Annahme Mendelejeffs bestätigt hatte, wandte sich von 1883 an ebenfalls von diesem Gesichtspunkte aus Brauner[22, 28]) der Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs und der Untersuchung der damit zusammenhängenden Probleme in langjährigen Arbeiten zu. Durch seine meisterhaften Untersuchungen hat Brauner die Chemie der Atomgewichtsbestimmungen des Te außerordentlich gefördert und sichere Grundlagen für die späteren Forschungen in diesem schwierigen Gebiete gelegt, wenn auch nicht alle seine Ergebnisse später in vollem Umfange aufrecht erhalten werden konnten. In eingehender Weise prüfte er die verschiedenen Verfahren auf ihre Zuverlässigkeit und fand, daß es einerseits außerordentlich schwer ist, Tellur für Atomgewichtsbestimmungen genügend rein zu erhalten, und daß es andererseits nur wenige analytische und synthetische Verfahren gibt, die sich für einwandfreie Atomgewichtsbestimmungen im moder-

nen Sinne eignen. Nach einer kurzen Ankündigung[22]), in der er auf die Ungeeignetheit des Berzeliusschen Oxydationsverfahrens hinwies und für Te ein kleineres Atomgewicht als für J angab, veröffentlichte er im Jahre 1889[28, 29, 30, 33]) in einer umfangreichen Abhandlung „Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz" die Ergebnisse einer sechsjährigen, arbeitsreichen und sehr sorgfältigen Untersuchung, die wir als grundlegend in diesem Gebiete betrachten müssen. Brauner steht allerdings noch unter dem Einflusse des Gedankens, daß die Eigenschaften eines Elementes Funktionen seines Atomgewichtes sind und daß daher das Te ein niedrigeres Atomgewicht als das J haben müsse. Indessen hat auch das Ergebnis seiner Untersuchungen diese Annahme nicht bestätigen können.

Als Ausgangsmaterial diente zunächst Nagyagit, Sylvanit, Petzit und ungarisches Rohtellur; die Darstellung aus den Erzen wurde aber verlassen, da sich die Verunreinigungen nicht in einfacher Weise genügend vollständig beseitigen lassen. Es wurde dann das ungarische Rohtellur mit KCN verschmolzen, die Schmelze unter Ausschluß der Luft in Wasser gelöst und die Lösung filtriert. Mittels Durchleiten von Luft wurde das Te wieder ausgefällt und im Wasserstoffstrom bei Rotglut überdestilliert. Dieses Produkt hinterließ beim erneuten Destillieren keinen Rückstand und war eine silberglänzende, kristallinische Masse, in der keine fremden Elemente mehr nachgewiesen werden konnten; diese Angabe bezieht sich wohl auf den chemischen Nachweis, während der bedeutend empfindlichere spektralanalytische Nachweis damals nicht benutzt worden zu sein scheint. Brauner prüfte nun die Brauchbarkeit der verschiedenen Verfahren.

A. Überführung von Te in TeO_2.

a) Die Oxydation von Te durch HNO_3, die von Berzelius angewendet worden war, ist nicht einwandfrei, weil aus TeO_2 beim starken Erhitzen Stickoxydgase fortgehen, welche Teilchen von TeO_2 mitreißen können. Es bleiben außerdem häufig kleine Mengen Te ungelöst. Ferner bildet sich neben TeO_2 leicht etwas TeO_3, und schließlich tritt beim Eindampfen und beim Glühen leicht geringe Reduktion oder Oxydation ein. Die von Brauner erhaltenen Werte für das Atomgewicht des Te schwanken daher auch erheblich, und Brauner erklärt dies Verfahren mit Recht als unbrauchbar für genaue Bestimmungen.

b) Die Oxydation des Te mit Königswasser bewirkt wohl vollständige Auflösung, birgt aber die Gefahr in sich, daß das gebildete $TeCl_4$ mit den Wasserdämpfen flüchtig geht. Brauner fängt deshalb das flüchtige Chlorid in geeigneter Weise auf und stellt es in Rechnung. Beim Erhitzen des Oxydationsproduktes auf 450⁰ geht dann noch etwas Te als weißer Dampf weg. Außerdem hinterläßt das entstandene TeO_2 beim Auflösen in Salzsäure einen kleinen Rückstand. Es ist demnach auch dieses Verfahren nicht einwandfrei. Die von Brauner erhaltenen Zahlen schwanken daher ganz erheblich. Es ergaben nämlich

		$Te : TeO_2 =$
2,3092 g Te	2,9001 g TeO_2	0,79625
2,8153 „ „	3,5332 „ „	0,79681
4,0176 „ „	5,0347 „ „	0,79798
3,1613 „ „	3,9685 „ „	0,79660
0,8399 „ „	1,0526 „ „	0,79793
	Mittel	0,797114

Hieraus ergibt sich **Te = 125,7,**
ein Wert, der kleiner als das Atomgewicht des Jods ist und später von Brauner[49, 52]) nicht mehr ernsthaft in Betracht gezogen worden ist.

B. Überführung von Te oder TeO_2 in das basische Tellursulfat $2TeO_2 \cdot SO_3$. Dieses Verfahren lehnt sich an eine Untersuchung von Marignac[23]) an, der danach Wismut in basisches Wismutsulfat verwandelt hatte. Es wurde reines TeO_2 mit konzentrierter Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz abgeraucht. Indessen sind die erhaltenen Werte so schwankend — sie liegen zwischen 125 und 136 —, daß dieses Verfahren unbrauchbar ist.

C. Das letzte Verfahren wurde noch etwas abgeändert, indem eine gewogene Menge reinen Tellurs im Platintiegel in das Dioxyd verwandelt, dann in demselben Gefäß sofort mit H_2SO_4 abgeraucht und in das basische Sulfat verwandelt wurde. Auch hierbei waren die Ergebnisse schlecht — sie lagen zwischen 125 und 130 —, sodaß das Verfahren nach Marignac endgültig verlassen wurde.

D. Brauner versuchte dann durch eine Synthese des Silbertellurids Ag_2Te das Verhältnis zwischen Ag und Te festzulegen. Hierbei tritt aber die Dissoziation des Tellurids bei höheren Temperaturen und die Bildung von Polytelluriden störend auf. Auch Versuche, Kupfer- und Goldtellurid zu synthetisieren, führten nicht zum Ziel.

E. Analyse des Tellurdioxyds. Reines TeO_2 wurde durch Auflösen reinen Tellurs in Königswasser und durch wiederholtes Abrauchen mit HNO_3 dargestellt. Dieses Dioxyd wurde dann im Platintiegel umgeschmolzen, wobei aber gelegentlich etwas Pt aufgenommen wurde und das Dioxyd sich gelb bis bräunlich färbte. Eine gewogene Menge TeO_2 wurde dann in Salzsäure aufgelöst, wobei etwa sich verflüchtigendes $TeCl_4$ aufgefangen wurde. Aus dieser Lösung wurde dann das Te durch Einleiten von SO_2 ausgefällt; bei 60 bis 70° ballt es sich zusammen. Bedenklich ist, daß das fein verteilte Te schon durch Luftsauerstoff oxydiert wird. Selbst beim Trocknen im luftverdünnten Raum tritt infolge Sauerstoffaufnahme eine kleine Gewichtszunahme ein. Dieser Sauerstoff wird dann erst wieder durch Destillation des Te im Wasserstoffstrome entfernt. Um die Oxydation des Te beim Filtrieren zu verhüten, wurde die umgekehrte Filtration nach Munroe[19]), Cooke[20]) und Thorpe[25]) angewendet. Das so ausgefällte Te reißt aber infolge seiner großen Oberfläche wieder etwas HCl und H_2SO_4 mit sich nieder, die durch Auswaschen nicht entfernt werden können. Beim Erhitzen im H_2-Strom geht dann der größte Teil des absorbierten Chlorwasserstoffs fort und kann in $AgNO_3$-Lösung aufgefangen und gewogen werden. Es ergaben z. B, 2,5489 g TeO_2 nach Reduktion mit SO_2 und Trocknen im H_2-Strom bei 130° 2,0389 g Te. Im Filtrate fanden sich noch 0,0047 g Te. Das getrocknete Tellur verlor beim Erhitzen im H_2-Strom auf 300° noch 0,0062 g HCl. Das Gesamtgewicht an Te betrug demnach 2,0374 g, woraus sich berechnet **Te = 127,5.**

Dieses Verfahren ist recht verwickelt und erfordert zur Ausschaltung der zahlreichen Fehlerquellen große Umstände, die den Unsicherheitsfaktor des Ergebnisses erhöhen. So ging Brauner zu einem anderen Verfahren über.

F. Analyse des $TeBr_4$. Wenn auch das Verhältnis Te:O hier nur

mittelbar über das Atomgewicht des Ag und des Br bestimmt wird, dürfte dieses Verfahren von allen bisher besprochenen dasjenige sein, das sich am genauesten durchführen läßt. Eine gewisse Schwierigkeit besteht in der Reindarstellung des Tellurtetrabromids, das durch sorgfältige Sublimation von beigemengtem $TeBr_2$, unverändertem Te und überschüssigem Br befreit werden muß. Die letzten Spuren anhaftenden Broms wurden aus der „prachtvoll gelben, lockeren Masse" durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Ein Kriterium für die Vollständigkeit dieser Entfernung wird allerdings nicht gegeben und dürfte auch kaum zu erbringen sein. Bei 300° sublimierte das $TeBr_4$ im Vakuum ohne jeden Rückstand; also war es wahrscheinlich frei von Oxybromid $TeOBr_2$. Brauner nimmt an, daß er noch 0,09 Proz. Sauerstoff im Tetrabromid hätte nachweisen können. Das reine $TeBr_4$, das beim weiteren Sublimieren in feuerroten, kristallinischen Krusten erhalten wurde, die beim Erkalten orangegelb wurden, bietet den großen Vorteil, daß es sich beim Abwägen als nichthygroskopisch und nichtflüchtig erweist. Brauner löste abgewogene Mengen des reinen $TeBr_4$ in einem Gemisch aus einem Teil Wasser und einem Teil Weinsäure und fällte dann mit einer bekannten Silbernitratlösung. Da aus einer nicht sehr verdünnten Lösung durch überschüssiges Silbernitrat mit dem Silberbromid infolge seiner starken Adsorptionskraft etwas Silbertellurtartrat und wohl auch andere Salze mitgerissen werden und das Gewicht des AgBr zu hoch erscheinen lassen, so arbeitete Brauner unter besonders festgestellten Versuchsbedingungen nach einem kombinierten gewichts- und maßanalytischen Verfahren. Es wurde der verdünnten, mit HNO_3 angesäuerten Tellurtetrabromidlösung zuerst die berechnete, unter besonderen Vorsichtsmaßregeln in überschüssiger HNO_3 aufgelöste Menge reinsten Silbers zugefügt. Dann wurde das Gemisch im Dunklen solange geschüttelt, bis sich das Silberbromid zusammengeballt und klar abgesetzt hatte. Der nun noch vorhandene, geringe Überschuß an Ag- oder Br-Ion wurde bei gelbem Lichte maßanalytisch bestimmt. Brauner sah die Titration als vollendet an, wenn sich nach tropfenweisem Zusatz der $AgNO_3$- oder KBr-Lösung innerhalb 15 Minuten keine Trübung mehr zeigte.

Ehe Brauner zu diesem vereinigten gewichtsmaßanalytischen Verfahren schritt, hatte er das ausgefällte AgBr abfiltriert und gewogen. In einem Versuche, bei dem 3,82048 g $TeBr_4$ zur Anwendung gelangten, wurde das ausgefällte Silberbromid mittels „verkehrter Filtration" von der Mutterlauge getrennt, durch sorgfältiges Waschen mit verdünnter Salpetersäure von jeder Spur Tellur befreit und wog dann 6,41734 g. Daraus ergibt sich das Verhältnis $Ag : TeBr_4 = 0{,}964921$ und mit den Atomgewichten $Ag = 107{,}880$ und $Br = 79{,}916$ folgt **Te = 127,54.**

Hierbei ist jedoch zu beachten, daß AgBr in Wasser durchaus nicht so unlöslich ist, wie Brauner annahm. Ferner mag wohl das AgBr vor dem Wägen noch nicht so behandelt worden sein, wie es nach den späteren Untersuchungen von Th. W. Richards und Wells[83]) in derartigen Fällen notwendig ist, also z. B. im Bromstrom umgeschmolzen, um die letzten Spuren Feuchtigkeit zu vertreiben.

Das verwendete Silber hatte Brauner selbst sorgfältig gereinigt; es enthielt nur 0,0005 Proz. O_2. Wenn das ausgefällte Silberbromid trotz aller Vorsichtsmaßregeln doch etwas Tellur einschließt, so färbt es sich bei der Berührung mit Zink unter Ausscheidung von flockigem Te schwarz. Bei den endgültigen Versuchen verbrauchten

		$Ag:TeBr_4$ =
2,14365 g $TeBr_4$	2,06844 g Ag	0,964915
1,76744 „ „	1,70531 „ „	0,964847
1,47655 „ „	1,42477 „ „	0,964931
1,23354 „ „	1,19019 „ „	0,964857
	Mittel	0,9648875

Beachtenswert ist, daß die beiden ersten Versuche mit einem Tetrabromid ausgeführt wurden, das sich bei der Sublimation als flüchtiger erwiesen hatte, als der Teil, mit dem die beiden letzten Bestimmungen ausgeführt worden sind. Ein Unterschied in den Ergebnissen der Analyse ist nicht zu bemerken; demnach sind die verschiedenen Anteile des Sublimates gleichwertig.

Aus dem Mittelwert des Verhältnisses $Ag:TeBr_4$ folgt **Te = 127,56.**

Aus folgenden Gründen können wir diesen und alle folgenden, mit diesem Verfahren gewonnenen Zahlen aber nur als oberen Grenzwert des Telluratomgewichtes betrachten. Silberbromid ist in Wasser etwas löslich. Die von Brauner angestrebte letzte Trübung bei der Schlußtitration erfolgt daher erst nach Zusatz eines, wenn auch sehr geringen Überschusses von Ag- oder Br-Ion[47]). Wir haben es also mit Verhältnissen zu tun, wie sie uns Brauner später selbst bei der genauen Titration von Chloriden, z. B. bei der Besprechung des Atomgewichtes des Calciums über das Calciumchlorid dargelegt hat. (Vgl. dieses Handbuch II, 2, Seite 177 [1905]). Infolge der Löslichkeit des AgBr muß das Atomgewicht des Br etwas zu hoch gefunden werden. Dieselbe scheinbare Erhöhung tritt ferner ein, wenn das Tellurtetrabromid durch Spuren von adsorbiertem Brom verunreinigt war oder wenn sich bei der Sublimation des $TeBr_4$ infolge Dissoziation etwas Tellurdibromid gebildet hatte. Das wirkliche Atomgewicht des Tellurs dürfte demnach um einige Einheiten der zweiten Dezimalstelle kleiner sein.

Auf Grund der Ergebnisse dieses vorzüglichen Verfahrens war also einwandfrei bewiesen, daß das Atomgewicht des gewöhnlichen Tellurs größer als das des Jods ist. Zur weiteren Sicherstellung dieses Befundes bestimmte Brauner noch den Tellurgehalt des Tetrabromids, indem er dieses im H_2-Strom zu Te reduzierte. Es ergaben 3,6247 g $TeBr_4$ 1,0350 g Te = 28,554 Proz. Te. Da sich aus der vorhergehenden Versuchsreihe der Bromgehalt des $TeBr_4$ zu 71,477 Proz. Br ergeben hatte, so besteht das Tellurbromid aus 71,477 Proz. Br + 28,554 Proz. Te = 100,031 Proz. Der kleine Überschuß von 0,031 Proz. steht mit unserer Ansicht, daß die Zahl 127,56 ein oberer Grenzwert ist, im Einklang und beweist, daß das von Brauner gewählte und ausgearbeitete Verfahren im allgemeinen keine erheblichen Fehler enthält und daß Brauner seine Analysen sehr sorgfältig durchgeführt hat; das danach gefundene Atomgewicht des Tellurs 127,56 dürfte daher bis auf 0,04 Einheiten zuverlässig sein.

Um die merkwürdige Erscheinung, daß das Tellur ein größeres Atomgewicht als das Jod besitzt, zu erklären, kam Brauner auf die Annahme der Nichteinheitlichkeit des gewöhnlichen Te zurück und versuchte, dieses Element zu zerlegen.

1. Daß sich das Tellurtetrabromid durch Sublimation nicht zerlegen läßt geht aus der soeben angeführten Versuchsreihe hervor.

2. Es wurde Rohtellur mit KCN verschmolzen und die wässerige Lösung dieser Schmelze durch Autoxydation mit Luft fraktioniert gefällt. Die so erhaltenen vier Tellurfraktionen wurden wie oben in das Tetrabromid verwandelt, nachdem das Te im H_2-Strom destilliert worden war. Von diesem $TeBr_4$ verbrauchten nach dem oben beschriebenen gewichtsmaßanalytischen Verfahren

			$Ag:TeBr_4 =$	Te =
Fraktion I	3,07912 g $TeBr_4$	2,97064 g Ag	0,964769	127,61
	5,47446 „ „	5,28157 „ „	0,964765	127,62
Fraktion II	3,30927 „ „	3,19313 „ „	0,964904	127,55
Fraktion IV	7,26981 „ „	7,01414 „ „	0,964831	127,59
	3,52077 „ „	3,39667 „ „	0,964752	127,62

Die Atomgewichte der verschiedenen Fraktionen zeigen keinen bestimmten Gang, wie man ihn bei fortschreitender Zerlegung durch Fraktionierung wohl erwarten dürfte. Sie liegen vielmehr unregelmäßig um den oben gefundenen und bisher zuverlässigsten Wert 127,56 herum.

3. Nachdem diese beiden Zerlegungsversuche nur ein negatives Ergebnis geliefert hatten, versuchte Brauner noch einen dritten Weg, indem er reines TeO_2 in Salzsäure auflöste und durch allmählichen Zusatz von Ammoniak in 10 Fraktionen wieder ausfällte. Die so gewonnenen Anteile wurden durch SO_2 zu Te reduziert, das entweder unmittelbar oder erst nach vorhergehender Destillation im H_2-Strom in das Tetrabromid verwandelt und wie oben analysiert wurde. Es verbrauchten:

			$Ag:TeBr_4 =$	Te =
Fraktion Ia	1,85162 g $TeBr_4$	1,77858 g Ag	0,960553	129,58
Ib	2,35650 „ „	2,27363 „ „	0,964834	127,58
Fraktion II	1,46740 „ „	1,38428 „ „	0,943356	137,77
Fraktion IV	1,51931 „ „	1,46564 „ „	0,964675	127,66
Fraktion IXa	1,48180 „ „	1,42573 „ „	0,962161	128,83
IXb	1,43985 „ „	1,38942 „ „	0,964975	127,52

Bei den Versuchen Ib, IV und IXb war das Tellur durch Destillation im H_2-Strom gereinigt und das sich hieraus ergebende Tetrabromid noch umsublimiert worden in derselben Weise, wie bei den ersten vier einwandfreien Versuchen; dementsprechend sind auch die Atomgewichte mit den dort erhaltenen fast identisch. Das Te von Versuch Ia war im CO_2-Strom bei 100^0 getrocknet und dann in das Tetrabromid verwandelt worden. Spuren von Feuchtigkeit und Sauerstoff sind daher nicht ausgeschlossen. Das Tetrabromid von II war nicht umsublimiert worden, so daß es wahrscheinlich durch Brom und Dibromid verunreinigt war. Hierfür spricht außer dem viel zu hohen Atomgewicht auch die Beobachtung, daß die weinsaure Lösung dieses Tetrabromids nicht gelb, sondern dunkelgrün gefärbt war. Ebenso lieferte das Tetrabromid von IXa, das im Vakuum unter Zersetzung sublimiert worden war, eine dunkelgrüne, weinsaure Lösung, sodaß also auch hier eine Verunreinigung durch $TeBr_2$ vorlag. Diese drei verunreinigten Tetrabromide ergeben nun Atomgewichte, die unter sich regellos schwanken und von den bisher angeführten zuverlässigen erheblich abweichen. Dagegen werden in allen den Fällen, in denen das Te im Wasserstoffstrom destilliert

und das daraus gewonnene Tellurtetrabromid durch Umsublimieren im Vakuum gereinigt worden war, Atomgewichte erhalten, die unter sich recht gut übereinstimmen und unser Vertrauen verdienen. Brauner allerdings suchte die Abweichungen in den anderen Fällen unter dem Einfluß seiner Annahme von der Nichteinheitlichkeit des Tellurs auf eine eingetretene Zerlegung des Tellurs in Bestandteile von verschiedenem Atomgewicht zurückzuführen. „Es folgt daraus mit größter Wahrscheinlichkeit, daß bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrom ein Bestandteil des Tellurs zum Teil verloren geht, dessen Gegenwart in den drei letzten Fällen das Atomgewicht erhöht." Wir können uns dieser Folgerung Brauners nicht anschließen und folgern vielmehr, daß durch die Destillation im H_2-Strom nicht ein komplexer Bestandteil, sondern eine Verunreinigung des Tellurs entfernt worden ist. Auch die späteren Forscher haben bei der Darstellung des reinsten Tellurs immer wieder zur Destillation im H_2-Strom oder im Vakuum greifen müssen, um reinstes Te zu erhalten. Es werden dadurch die Schwermetalle und die adsorbierten HCl-, H_2SO_4-Mengen usw. entfernt. Aber sehr geringe, nur noch spektralanalytisch nachweisbare Verunreinigungen, von Sb z. B., gehen auch hier noch mit über. Wir werden weiter unten sehen, daß eine absolute Reinigung des Tellurs nur durch Kombination mehrerer Verfahren möglich ist, und dabei ist die Destillation des Te im Vakuum unumgänglich notwendig.

Brauner hat seine ursprüngliche Annahme von der Nichteinheitlichkeit des Te inzwischen auch fallen lassen.

Fassen wir nun die 13 einwandfreien Analysen Brauners zusammen, so ergibt sich als Mittelwert für das Verhältnis $Ag:TeBr_4$ der Wert 0,964842, 0,000042, und hieraus folgt **Te = 127,58.**

Die bisher angegebenen Werte beziehen sich auf Wägungen in Luft. Da die Dichte des $TeBr_4$ bei 15^0 gleich 4,310 ist, so erhält man das auf den luftleeren Raum bezogene Atomgewicht, indem man das Gewicht in Luft um 0,07 erhöht. Dann wird also der obere Grenzwert des Atomgewichtes des Tellurs **Te = 127,65.**

Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Braunerschen Versuchsreihe ist bis heute trotz der vielen und zum Teil recht umfangreichen Arbeiten seiner Nachfolger in diesem schwierigen Gebiete kaum überholt worden. Die Sicherheit der Braunerschen Zahl geht aber nicht über die zweite Stelle hinter dem Komma hinaus, da die Atomgewichte des Ag und des Br auch nur bis zu 1 : 10000 bestimmt worden sind; sie dürfte vielleicht um 4 Einheiten der zweiten Dezimale zu hoch sein.

G. Zum Schluß seiner ausgezeichneten Untersuchung hat Brauner auch noch das Tellurdibromid $TeBr_2$ zu analysieren unternommen, dessen Bromgehalt er bestimmte. Das $TeBr_2$ wurde durch Sublimation von $TeBr_4$ mit Te im CO_2-Strome dargestellt. Es ist ein sehr hygroskopischer Stoff, der sich in Weinsäure mit dunkelgrüner Farbe auflöst, im Vakuum bei 280^0 unter Bildung eines dunkelvioletten Dampfes siedet und bei 200^0 sublimiert. Bei 5 Brombestimmungen wurden voneinander stark abweichende und viel zu hohe Ergebnisse erhalten. Demnach eignet sich das Dibromid nicht als Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmungen des Te. Brauner zog allerdings wieder den Schluß, daß bei der Sublimation des $TeBr_2$ eine Zer-

legung des gewöhnlichen Te in Bestandteile verschiedenen Atomgewichts stattfindet; indessen kann sich das Dibromid unter den vorliegenden Verhältnissen leicht durch Einwirkung von Wasser, Sauerstoff usw. verunreinigen und dann falsche Analysenwerte liefern. Eine Zerlegung des Te ist auch hier nicht nachgewiesen worden.

Brauner hat seine gravimetrischen Ergebnisse noch durch rein volumetrische Bestimmungen zu stützen gesucht. Diese Versuche werden weiter unten im Zusammenhange mit andern maßanalytischen Untersuchungen besprochen werden.

6. Im Jahre 1895 wandte sich Staudenmaier[51]) dem Tellurproblem zu. Bis dahin war man stets von Verbindungen des vierwertigen Tellurs ausgegangen, aus denen die letzten Spuren gewisser Metalle, wie z. B. des Antimons, nur äußerst schwierig zu trennen sind. Staudenmaier ging deshalb zu einer Verbindung des sechswertigen Te, zur Tellursäure über, für deren Darstellung er ein neues Verfahren aufgefunden hatte und die sich infolge ihrer Löslichkeitsverhältnisse gut zur fraktionierten Kristallisation eignet. Er oxydierte das aus Te und HNO_3 erhaltene TeO_2 mit CrO_3 zu Tellursäure und kristallisierte diese wiederholt aus salpetersauren Lösungen um.

Mit der Tellursäure wird ein Stoff in die Atomgewichtsbestimmungen eingeführt, dem sich verschiedene Forscher mit Vorliebe zugewendet haben, der aber auch deutliche Nachteile hat. Wohl läßt sich die Tellursäure gegenüber vielen andern Te-Verbindungen mit Vorteil zur Gewinnung reinsten Materials verwenden, wenn man sie nach Marckwald[90]) mehrere hundert Male unter geeigneten Bedingungen umkristallisiert. Dabei liegt die Möglichkeit vor, durch fraktioniertes Arbeiten eine etwa vorhandene Nichteinheitlichkeit des Tellurs zu erkennen. Aber die Tellursäure ist kein streng definiertes Produkt, das sich in einwandfreier, stets reproduzierbarer Form immer wieder darstellen und zur Wägung bringen ließe. Sie kann nur bei mäßig hohen Temperaturen getrocknet werden und schließt daher fast immer kleine Mengen von Mutterlauge ein, die sich trotz feinstem Zerreiben, Trocknen über konzentrierter H_2SO_4 oder P_2O_5 im Vakuum selbst nach monatelangem Verweilen nicht soweit entfernen lassen, wie es für die Zwecke einer modernen Atomgewichtsbestimmung erforderlich ist. Wir wissen heute auf Grund der Untersuchungen der Richardsschen Schule, daß die letzten Spuren Feuchtigkeit aus den Salzen nur durch Umschmelzen bei genügend hoher Temperatur zu entfernen sind. Und daß die sogenannte reinste Tellursäure, wenn nicht durch fremde Stoffe, so doch mindestens durch Feuchtigkeit verfälscht gewesen ist, das lehren uns auch die verschiedenen Atomgewichte, die man mit der Grundlage Tellursäure erhalten hat. Meistens werden in den Tellursäurekristallen geringe Mengen Mutterlauge eingeschlossen bleiben, die das Atomgewicht herabdrücken, Nachdem schon Staudenmaier selbst, dann Heberlein[59]), Gutbier[70]) Marckwald[101]) und Baker[89]) auf diesen bedenklichen Fehler der Tellursäure hingewiesen hatten, wurde von Baker[105]) die Frage nach der konstanten Zusammensetzung dieser Säure eingehend bearbeitet. Er stellte mit seinen Mitarbeitern fest, daß die Atomgewichte, die man mit Tellursäure als Ausgangsmaterial erhält, von der Vorgeschichte der Tellursäure merklich abhängen, vor allem von der Art der Trocknung. Behandelt man die Tellursäure stets in derselben Weise, so erhält man auch identische Ergebnisse. Die Konstanz der Ergebnisse beweist aber in keiner Weise die Reinheit der Tellursäure. Sehr bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß neben der Verunreinigung der

Tellursäure H_6TeO_6 durch eingeschlossene oder adsorbierte Feuchtigkeit auch noch ein Fehler durch eingeschlossene wasserärmere Hydrate hervorgerufen werden kann. Es macht sich hierbei die Neigung der Tellursäure zur Bildung von komplexen Polysäuren amorphen und kolloidalen Charakters störend bemerkbar[69]). Durch fast sämtliche Untersuchungen über die Tellursäure nach dieser Richtung wird also der Befund Brauners[49]) vom Jahre 1895 bestätigt, daß sich die Tellursäure nicht zur Prüfung des Atomgewichtes des Tellurs eignet.

Staudenmaier versuchte die Orthotellursäure H_6TeO_6 durch Erhitzen in TeO_2 oder durch Erhitzen im H_2-Strom in Te zu verwandeln. Ferner stellte er aus der Tellursäure TeO_2 her, das er dann zu Te reduzierte. Von diesen drei Verfahren erwies sich nur das letzte als genügend einwandfrei und brauchbar, weil in den beiden ersten das Ausgangsmaterial, die Tellursäure, infolge ihres Gehaltes an Feuchtigkeit und an adsorbierten Gasen nicht genügend rein und definiert war. Die Überführung der Orthotellursäure H_6TeO_6 in TeO_2 wurde durch Erhitzen in einem Glaskölbchen bewirkt, in dessen Hals ein Asbestpfropfen zur Verhinderung des Verstäubens von Material angebracht war. Das zuerst entstehende gelbe TeO_3 wurde durch Schmelzen in TeO_2 übergeführt. Dabei ist allerdings zu beachten, daß das geschmolzene Tellurdioxyd das Gefäßmaterial energisch anzugreifen vermag und sogar Platin nicht verschont. Infolge dieser Versuchsfehler ergaben sich Atomgewichte, die merklich tiefer als die von Brauner gefundenen lagen. Auch das zweite Verfahren lieferte zu niedrige Werte. Hier wurde die H_6TeO_6 im H_2-Strom in Gegenwart von feinverteiltem Silber und von Quarz, der zur Auflockerung der Masse diente, zu elementarem Te reduziert. Das Ag verhindert ein Fortsublimieren des freiwerdenden Te und die Bildung von Tellurwasserstoff. Sehr viel besser erwies sich das dritte Verfahren der Reduktion des TeO_2 im H_2-Strom zu Te, wobei die von Brauner beobachtete Adsorption fremder Bestandteile aus Lösungen vermieden wird. Auch hier wurde die Reduktion in Gegenwart von Ag und von Quarz vorgenommen. Das TeO_2, das durch starkes Erhitzen von reiner Tellursäure gewonnen war, wurde in einem Pt- oder Porzellanschiffchen in einem Hartglasrohre im Wasserstoffstrom auf 400^0 erhitzt, worauf das Te zurückgewogen wurde.

Staudenmaier unterwarf seine Tellursäure einer fraktionierten Kristallisation, um ihre Einheitlichkeit zu prüfen. Er führte Anteile der verschiedenen Fraktionen nach den erwähnten Verfahren in TeO_2 und in Te über, ohne aber irgendwelche regelmäßigen Veränderungen im Atomgewicht zu bemerken. So wiesen in 7 Versuchen 22,5231 g H_6TeO_6 aus vier verschiedenen Fraktionen beim Übergang in TeO_2 einen Verlust von 6,8833 g auf. Die größte Abweichung in dieser Reihe beträgt 0,034 Proz. Das mit $H = 1,008$ berechnete Atomgewicht ergibt sich zu **Te = 127,2** und ist zweifellos zu niedrig, und zwar infolge der Fehlerhaftigkeit der zugrunde liegenden Tellursäure. Ganz entsprechend wurden in drei Versuchen 4,8420 g H_6TeO_6 mit einem Gewichtsverluste von 2,1546 g in Te verwandelt. Die größte Abweichung in dieser Versuchsreihe betrug 0,054 Proz. Das Atomgewicht ergibt sich ebenfalls zu niedrig, nämlich zu **Te = 127,3.**

Von größerem Wert sind nur die vier Bestimmungen, bei denen das durch Glühen der Tellursäure erhaltene Tellurdioxyd in Te übergeführt wurde. Es verloren

		$TeO_2 : O_2 =$
0,9171 g TeO_2	0,1839 g O_2	4,9870
1,9721 „ „	0,3951 „ „	4,9914
2,4115 „ „	0,4835 „ „	4,9876
1,0172 „	0,2041 „ „	4,9838
	Mittel	4,98744.

Die beiden ersten TeO_2-Proben stammten von einer Tellursäure, die viermal aus Wasser umkristallisiert und dann durch Alkohol in der Kälte als feines Kristallpulver ausgefällt war. Die dritte Probe TeO_2 rührte von der dritten und vierten Fraktion einer fraktionierten Kristallisation von 385 g H_6TeO_6 her, während die letzte Probe aus den zur Trockne eingedampften Mutterlaugen stammte. Irgendwelche Unterschiede im Verhältnis $TeO_2 : O_2$, die auf eine Zerlegung der Tellursäure in verschiedene Bestandteile hindeuten sind nicht vorhanden. Aus dem Mittelwerte $TeO_2 : O_2$ berechnet sich

Te = 127,6.

Die Zuverlässigkeit dieses Wertes geht schon wegen der zu geringen Substanzmengen, die Staudenmaier in Arbeit genommen hat, nicht über die erste Dezimale hinaus. Die Umrechnung auf den luftleeren Raum ist in diesem Falle schwierig, da über die Mengen des entstandenen Silbertellurids nichts bekannt ist und diese mit ihren Dichten deshalb nicht in Rechnung gestellt werden können. Indessen tritt auch im günstigsten Falle nur eine Änderung in der zweiten Stelle ein, die ja schon an und für sich unsicher ist.

Fassen wir die gesamten Ergebnisse Staudenmaiers zusammen, so ergibt sich, daß die Tellursäure kein geeignetes Ausgangsmaterial für Atomgewichtsbestimmnngen ist. Sie kann wohl mit Vorteil zur Reindarstellung von Tellurverbindungen benutzt werden. Aber die eingeschlossenen, wenn auch sehr geringen Mengen Feuchtigkeit lassen sich weder im Vakuum, noch über P_2O_5 selbst bei feinster Pulverung entfernen. Das Pulverisieren hat außerdem andere Fehlerquellen zur Folge: adsorbierte Gase und mitgerissene Staubteilchen, die leicht eine Veränderung des TeO_2 bewirken können. Nur die Reduktion des TeO_2 zu Te besitzt einen größeren Grad von Zuverlässigkeit, und die nach diesem Verfahren von Staudenmaier erhaltenen Atomgewichte können wir als eine erfreuliche Bestätigung der besten Braunerschen Werte betrachten. Aus Staudenmaiers Fraktionierungsversuchen geht dann noch hervor, daß das Te ein einheitliches Element ist. „Sämtliche vollkommen einwurfsfreien Bestimmungen des Atomgewichtes des Tellurs führen bei den verschiedensten Verbindungen desselben ($TeBr_4$; TeO_2; alle drei Tellursäuren) mit sehr guter Übereinstimmung zu einer Zahl von etwa 127,6; alle Bestimmungen, die eine niedrigere, und alle, welche eine höhere Zahl liefern, sind nicht genügend einwandfrei, sei es bezüglich der angewendeten Methoden, sei es bezüglich des Ausgangsmaterials, und wir haben keinen greifbaren, auf solide Experimente gestützten Grund zu zweifeln, daß das Te vom Atomgewicht 127,6 wirklich ein einheitliches Element sei."

7. Im Jahre 1896 veröffentlichte Masumi Chikashigè[55]) eine Untersuchung über das Atomgewicht des Tellurs, die sich an das vortreffliche Braunersche Tellurtetrabromidverfahren anschließt, die aber noch besondere Bedeutung deswegen hat, weil hier ein Tellur verwendet wurde, das einen

ganz andern Ursprung als die bisher in den Kreis der Untersuchungen gezogenen Proben besitzt. Dieses Tellur kommt als Verunreinigung des japanischen, roten, sehr reinen Schwefels vor, der nach Divers und Shimidzu[24]) neben 99,75 Proz. S noch 0,17 Proz. Te enthält. Das hieraus gewonnene und gereinigte, selenfreie Tellur wurde im Wasserstoffstrom destilliert, wodurch allerdings noch nicht die höchste Reinheit erzielt wird. Dann wurde es in das Tetrabromid verwandelt und nach Brauners gemischten gravi- und titrimetrischen Verfahren analysiert.

Es verbrauchten hierbei

		$TeBr_4 : Ag =$
4,1812 g $TeBr_4$	4,0348 g Ag	0,964986
4,3059 „ „	4,1547 „ „	0,964886
4,5929 „ „	4,4319 „ „	0,964946
	Mittel	0,9649393

Daraus berechnet sich mit Ag = 107,880 und Br = 79,916 für das Atomgewicht der Wert Te = 127,54. Die Zuverlässigkeit dieser Zahl ist dieselbe wie die der Braunerschen 127,58. Führen wir sie auf den luftleeren Raum zurück, so ergibt sich **Te 127,61.**

Unter Berücksichtigung, daß die zweite Dezimale eine Unsicherheit von mehreren Einheiten enthält, haben wir es hier mit einer gewichtigen Bestätigung von Brauners Ergebnis zu tun. Außerdem spricht diese Zahl deutlich für die Einheitlichkeit des Tellurs verschiedenster Herkunft.

8. Ein besonders reines Tellur suchte im Jahre 1898 R. Metzner[58]) dadurch zu gewinnen, daß er Tellurwasserstoff in der Hitze zerlegte. Auf diese Weise vermeidet er, daß das Te durch fremde Metalle, wie z. B. Sb, Bi, verunreinigt wird, die bei der Destillation des Te im H_2-Strom noch mitgerissen werden können. Das so gewonnene reine Tellur führte Metzner durch Behandlung mit Schwefelsäure in basisches Tellursulfat $2TeO_2 \cdot SO_3$ über, indem er abgewogene Mengen Te in einer Platinschale in konzentrierter Schwefelsäure löste, die rote, $TeSO_3$-haltige Lösung durch etwas HNO_3 oxydierte und das so erhaltene basische Sulfat bei 350 bis 400° trocknete und zur Wägung brachte. Bereits Brauner[28] hatte dieses Verfahren geprüft, ohne zu brauchbaren Ergebnissen zu kommen. Eine spätere Prüfung des Verfahrens durch Köthner[65]) hat Brauners Befunde bestätigt; es ist nicht möglich, die dem basischen Tellursulfat anhaftende Schwefelsäure vollständig durch Erhitzen zu vertreiben, ohne daß dabei eine Zersetzung des Tellursulfats eintritt. Metzner hat leider die Mitteilung von Einzelheiten unterlassen, er gibt nicht einmal die Gewichtseinheit seiner Wägungen an, bei denen es sich wohl um Milligramme handelt. Dann aber sind die in Arbeit genommenen Tellurmengen so klein, daß ihre Zuverlässigkeit infolge des hohen Gewichtes der Versuchsfehler zu wünschen übrig läßt. So ist schon die erste Stelle nach dem Komma auf mehrere Einheiten unsicher. Es lieferten

		$Te:Te_2SO_7 =$
790,2 Teile Te	1235,0 Teile Te_2SO_7	0,63984
414,3 „ „	647,5 „ „	0,63984
1089,3 „ „	1717,0 „ „	0,63966
	Mittel	0,639782

Daraus berechnet sich dann mit S = 32,063 **Te = 127,9,**

ein Wert, der zu hoch ist, zumal wenn er noch auf das Vakuum umgerechnet wird.

Metzner hat ferner sein reines Tellur über das Tetrachlorid durch Hydrolyse in TeO_2 verwandelt, das in einem Platinschiffchen geschmolzen, gewogen und dann in Gegenwart von Ag durch Kohlenmonoxyd zu Te reduziert wurde. Der vom Staudenmaier als notwendig erachtete, die Masse auflockernde Quarzzusatz wurde nicht angewendet. Irgendwelche Kriterien über die Vollständigkeit der Reduktion, über die Nichtverflüchtigung des Te und des TeO_2 werden leider nicht angegeben. Da Metzner nur wenige Augenblicke auf Rotglut erhitzt hat, so liegt der Verdacht nahe, daß die Reduktion nicht vollständig gewesen ist; dadurch wären die auffallend hohen nach diesem Verfahren berechnete Atomgewichte erklärlich. Es erlitten

			$TeO_2 : O_2 =$
743,2	Teile TeO_2 einen Gewichtsverlust von	148,8	4,9946
1106,7	„ „	221,3	5,0009
988,5	„ „	197,0	5,0178
1312,5	„ „	262,5	5,0000
		Mittel	5,00332

Die Übereinstimmung der Versuche unter sich ist gering, was gegen die Brauchbarkeit des Verfahrens spricht. Die größte Abweichung beträgt 0,46 Proz. Das aus dem Mittelwerte berechnete Atomgewicht ist **Te = 128,1** und kommt wegen seiner geringen Sicherheit für die endgültige Bewertung nicht in Betracht.

9. Von Heberlein[59]) wurde 1898 ein Tellur herangezogen, das er aus tasmanischen Bleierzen gewonnen und nach langwieriger Reinigung zum Teil nach Staudenmaier mit Chromsäure, zum kleineren Teile aber elektrolytisch zu Tellursäure oxydiert hatte. Da sich dieses letzte Verfahren aber nur für sehr verdünnte Lösungen eignet, so wurde für die Atomgewichtsbestimmungen ausschließlich mit CrO_3 gewonnene H_6TeO_6 verwendet. Nachdem Chikashigé zwei Jahre vorher ein japanisches Tellur benutzt hatte, war es jetzt von Interesse, auch ein australisches Te zu untersuchen, da sich aus dem Verhalten von Stoffen so verschiedener Herkunft gegebenenfalls ein Schluß auf die Einheitlichkeit des gewöhnlichen Tellurs ziehen ließ. Heberlein wandte ein weiter unten zu besprechendes volumetrisches Verfahren an, schlug aber daneben auch noch den von Staudenmaier angegebenen gravimetrischen Weg ein. Er erhitzte Orthotellursäure, welche über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet war und demnach eine unbestimmte Menge Feuchtigkeit enthielt, in einem schwer schmelzbaren Kölbchen, in dessen Hals ein ausgeglühter Asbestpfropf zur Verhinderung des Verstäubens gebracht war, bis zum konstanten Gewichte zu TeO_2. Bei zwei Versuchen, die in ihrem Ergebnis um 0,1 Proz. voneinander abwichen, wiesen 3,12095 g H_6TeO_6 einen Gewichtsverlust von 0,95553 g auf. Daraus berechnet sich **Te = 126,7,** also erheblich zu niedrig gegenüber den zuverlässigeren Werten von Brauner und Chikashigé. Dieser Wert kommt also für uns nicht weiter in Betracht. Heberlein führte dann seine Tellursäure durch Erhitzen auf etwas über 600° in TeO_2 über, das tellursäurefrei war und sein Gewicht beim Umschmelzen nicht änderte. Dieses Tellurdioxyd wurde nach Staudenmaier mit Silber, aber ohne Quarzzusatz, durch sehr langsames Erhitzen in elektrolytischem Wasserstoff zu Te reduziert, wobei allerdings zur Erzielung der Gewichtskonstanz stundenlanges Erhitzen

auf Rotglut erforderlich war, was wieder nicht für die Zuverlässigkeit der Versuche spricht. Auffallend ist ferner, daß Heberlein bei 1,94038 g TeO_2 einen schließlichen Gewichtsverlust von 0,39070 feststellt, während er in der Zusammenstellung der beiden ausgeführten Versuche nur 0,39050 g angibt. Eine Aufklärung dieses Widerspruches ist nicht möglich. Bedenklich ist auch die geringe Substanzmenge in beiden Versuchen. Es verloren

		$TeO_2 : O_2 =$
1,35908 g H_6TeO_6	0,27353 g O_2	4,96867
1,94038 „ „	0,39050 „ „	4,96896
(1,94038 „ „	0,39070 „ „	4,96642)

Die beiden ersten Reihen ergeben das übereinstimmende Atomgewicht **Te = 127,0**, die letzte Reihe mit dem zahlenmäßig belegten Gewichtsverluste aber den Wert 126,9. Die Sicherheit dieser Zahlen ist nicht groß, da die Ausführung der Versuche für genaue Atomgewichtsbestimmungen zu wünschen übrig läßt. Wir können daher die gesamten Ergebnisse Heberleins nicht verwerten.

10. Im Jahre 1898 haben Norris, Fay und Edgerly[62]) die Reihe der amerikanischen Forscher eröffnet, die sich sehr eingehend mit diesem, ihnen leichter zugänglichen Elemente beschäftigt haben. Norris und seine Mitarbeiter scheinen allerdings das Hauptgewicht weniger auf eine möglichst genaue Bestimmung des Atomgewichtes, als auf die mögliche Zerlegbarkeit des Te gelegt zu haben. Ihr Tellur stammte aus den Raffinierungsrückständen elektrolytischen Kupfers und war über das basische Nitrat $2\,TeO_2 \cdot HNO_3$ durch mehrfaches Umkristallieren gereinigt worden. Das hieraus erhaltene Tellur war selenfrei und hinterließ bei der Destillation im Wasserstoffstrom im Gegensatz zu den Beobachtungen von Wills und Brauner keinen Rückstand. Zur Reinigung des Te scheint das basische Nitrat recht geeignet zu sein, während sich seiner Anwendung zur Bestimmung des Atomgewichtes auf Grund der Überführung in TeO_2 durch Erhitzen Mängel entgegenstellen, die noch zu erörtern sind. Norris und seine Mitarbeiter haben das über das basische Nitrat gereinigte TeO_2 dann durch Auflösen in HBr unter Zusatz von KBr in Kaliumhexabromtellureat K_2TeBr_6 übergeführt, das sie nun in vier Anteilen mehr als 200 mal fraktioniert umkristallisierten. Aus 800 g K_2TeBr_6 wurde so ein löslicherer und ein schwerer löslicher Anteil erhalten, die dann wieder in das basische Nitrat übergeführt und durch Erhitzen in TeO_2 verwandelt wurden.

Von den löslicheren Fraktion ergaben

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
2,84426 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	2,37354 g TeO_2	1,19832
2,55736 „ „	2,13397 „ „	1,19840
		1,19836

Aus dem Mittel berechnet sich mit H = 1,008 und N = 14,008 das Atomgewicht des Tellurs zu **Te = 126,8.**

Von der schwerer löslicheren Fraktion ergaben

1,39948 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	1,16824 g TeO_2	1,19794
1,85244 „ „	1,54649 „ „	1,19784
		1,19789

Aus dem Mittel berechnet sich **Te = 127,2.**

Der Unterschied von 0,4 zwischen den beiden Atomgewichten, der von Norris und seinen Mitarbeitern mit Recht als kein Beweis für die erfolgte Zerlegung des Kaliumhexabromotellureats betrachtet wird, ist auf die Mängel des basischen Nitratverfahrens zurückzuführen. Vor allem ist es schwierig, ganz einheitliches basisches Tellurnitrat herzustellen. Es wird leicht durch TeO_2 verunreinigt, das sich aus den salpetersauren Lösungen mitausscheiden kann. Nachdem sich verschiedene Forscher des basischen Nitrats mit wechselnden Erfolgen zugewendet hatten, haben es namentlich Dudley und Bowers[113]) genauer auf seine Eignung zu Atomgewichtsbestimmungen hin untersucht. Sie finden, daß die häufig sehr erheblichen Schwankungen der Ergebnisse auf einen schwer vermeidbaren Gehalt an TeO_2 oder auch an Mutterlauge zurückzuführen sind. In dem einen Falle wird das Atomgewicht des Te erhöht, in dem andern erniedrigt. Wir können aus den Ergebnissen von Norris und seinen Mitarbeitern daher nicht den Schluß ziehen, daß das Te in Bestandteile verschiedenen Atomgewichts zerlegt worden ist, und daß die beiden auffallend niedrigen Atomgewichte gegen die höheren Werte von Brauner und Chikashigé sprechen.

11. Eine Veröffentlichung von Steiner[66]) aus dem Jahre 1901 braucht nur erwähnt zu werden, da sie keinen Fortschritt bietet. Steiner verbrannte Diphenyltellurid und berechnete aus dem erhaltenen Gewicht CO_2 das Atomgewicht des Te. Abgesehen davon, daß eine organische Verbrennung den heutigen Ansprüchen an eine moderne Atomgewichtsbestimmung in keiner Weise genügt, wird auch noch der Versuchsfehler infolge des kleinen Atomgewichtes des Kohlenstoffs so vergrößert, daß eine auch nur annähernd genaue Bestimmung des Telluratomgewichtes kaum möglich ist. Der von Steiner erhaltene Wert **Te = 126** kann von uns daher nicht in Betracht gezogen werden.

12. Da es aussichtsreich schien, das Tellur über derartige organische Verbindungen, wie sie Steiner untersucht hatte, mit Erfolg zu reinigen und gegebenenfalls von nahe verwandten Elementen zu befreien, so wandte sich auch Pellini[67] in demselben Jahre dem Diphenyltellurid und seiner Dibromverbindung zu. Er reinigte sein Tellur durch mehrfache Destillation des $(C_6H_5)_2Te$, sowie durch wiederholtes Umkristallisieren des Diphenyltellurdibromids $(C_6H_5)_2TeBr_2$ aus Benzol und aus Schwefelkohlenstoff. Dann wurden diese gereinigten Te-Verbindungen durch Umschmelzen mit Soda-Salpeter zu Tellursäure oxydiert, die mit Salzsäure zu TeO_2 reduziert und durch SO_2 als Te ausgefällt wurde. Das so gewonnene Tellur wurde in der üblichen Weise im Wasserstoffstrom destilliert. Bei der Oxydation mit HNO_3 unter Anwendung vieler Vorsichtsmaßregeln ergaben

		$Te : TeO_2 =$
1,0679 g Te	1,3353 g TeO_2	0,79975
1,5469 „ „	1,9354 „ „	0,79927
2,2386 „ „	2,7980 „ „	0,80007
		Mittel 0,799694

Die Übereinstimmung der einzelnen Versuche untereinander ist mäßig und geht nur bis zu 1 : 1000. Das aus dem Mittelwerte berechnete Atomgewicht, auf Wägung in Luft bezogen, ist **Te = 127,8.** Bei diesen drei Versuchen wurde das aus dem Dibromid gewonnene Tellur, bei den nächsten Bestimmungen aber das aus dem Diphenyltellurid dargestellte Tellur verwendet. Es ergaben

		$Te : TeO_2 =$
2,4522 g Te	3,0665 g TeO_2	0,79967
2,0977 „ „	2,6239 „ „	0,79946
2,0442 „ „	2,5575 „ „	0,79930
2,0434 „ „	2,5556 „ „	0,75958

Der dritte Versuch ist nicht ganz einwandfrei, da das Kölbchen beim Erhitzen platzte und dann nur bis auf 400⁰, nicht aber wie bei den anderen Versuchen bis zum Schmelzen des TeO_2 erhitzt werden konnte. Er wird daher nicht weiter in Betracht gezogen. Der Mittelwert der drei andern Bestimmungen ist 0,799570 woraus sich das Atomgewicht des Tellurs (Wägungen in Luft) zu **Te = 127,7** berechnet. Die Abweichung gegen das Ergebnis der ersten Versuchsreihe ist 0,1! Noch größer wird der Unterschied gegenüber dem Ergebnis der Reduktionsreihe. Hier wurde reinstes, bis zum Schmelzen erhitztes TeO_2 nach Staudenmaier in Gegenwart von Ag und Quarz bis zur Rotglut im H_2-Strom erhitzt und nach Eintritt der Gewichtskonstanz gewogen. Der Gewichtsverlust war bei

		$TeO_2 : O_2$
1,4680 g TeO_2	0,2944 g	0,49864
1,9968 „ „	0,3993 „	0,50008
1,9575 „ „	0,3932 „	0,49784
	Mittel	0,498851

Die Abweichungen der drei Versuche voneinander sind sehr erheblich und gehen bis zu 0,28 Proz. Das aus dem Mittelwerte berechnete, auf Wägung in Luft bezogene Atomgewicht ist **Te = 127,6.** Wegen der großen Abweichungen der einzelnen Ergebnisse untereinander kann auch diesen Bestimmungen für die endgültige Auswertung keine größere Bedeutung beigelegt werden. Wie es scheint, hat Pellini auch nicht die höchste Genauigkeit angestrebt, sondern das Gewicht der Untersuchung mehr auf die mögliche Zerlegbarkeit des Tellurs gelegt, die aber auch durch fraktionierte Destillation und Kristallisiation der gewählten organischen Verbindungen nicht zu erreichen war. Die Reduktion der gefundenen Atomgewichte auf den luftleeren Raum hat keine Änderung der Zahlen zur Folge.

13. Eine sehr eingehende und äußerst sorgfältige Untersuchung über das Atomgewicht des Tellurs hat im Jahre 1901 Köthner[65]) veröffentlicht, die zu den besten in diesem Gebiete gezählt werden muß. Köthner legt den größten Wert auf die Reinigung und auf die Erkennung des Reinheitsgrades des Tellurs. Von den verschiedenen Verfahren zur Feststellung der Anwesenheit von Verunreinigungen wählt er die Spektralanalyse. Er beobachtet das Funkenspektrum der im Vakuum gegossenen Tellurstäbchen mittels eines Quarzspektrographen bis in den ultravioletten Teil hinein. Er findet, daß selbst bei seinem reinsten Te stets schwache Linien auftreten, die sich auch in den Spektren des Cu, Sb, In und Tl wiederfinden, und er schreibt: „Es bleibt also nichts weiter übrig, als anzunehmen, daß Tellur sowohl mit Kupfer und Antimon, wie auch mit Indium und Thallium gewisse Eigenschaften gemeinsam haben muß; nicht berechtigt ist aber vorläufig der Schluß, daß diese Eigenschaften gewissen unbekannten Elementen zukommen müssen, welche gemeinsam im Kupfer, Antimon und Tellur, im Thallium und Tellur, sowie im Indium und Tellur vorkommen müssen.“ Auch gegen die Annahme der Nichtein-

heitlichkeit des Te spricht sich Köthner auf Grund seiner Untersuchung aus und lehnt z. B. die Tetrargonhypothese Brauners auf Grund der spektralanalytischen Ergebnisse ab. Später ist es Stähler und Tesch[119]) gelungen, auch die letzten Linien, die dem Cu, Sb usw. angehören, durch mühevolle Reinigung zu beseitigen. Immerhin dürfen wir aber annehmen, daß auch Köthners Tellur im chemisch-analytischen Sinne, selbst vom hohen Standpunkte des Atomgewichtschemikers aus, für die beabsichtigten Untersuchungen als rein zu betrachten war. Der spektralanalytische Nachweis dieser letzten Spuren von Cu, Sb, Tl und In liegt ja weit jenseits jeder chemisch-analytischen Nachweisgrenze.

Köthner stellt eingehend fest, daß die Reduktion der tellurigen Säure durch schweflige Säure, Hydrazin, Hydroxylamin und Mg nicht zum reinsten Tellur führt, da sich spektralanalytisch darin stets die Linien des Cu und des Ag erkennen lassen. Dasselbe findet man auffallenderweise auch bei der Reinigung über die Tellursäure. Dabei ist jedoch die überaus große Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises zu beachten. Wenn Köthner also in der nach Staudenmaier gereinigten Tellursäure auch noch einzelne Spektrallinien des Cu und des Ag nachweisen kann, so ist damit noch nicht gesagt, daß diese Tellursäure für die heute anzustrebende Genauigkeit bei Atomgewichtsbestimmungen nicht doch genügend rein war. Erheblich besser als die Reinigung des Te über die Tellursäure ist die mittels des basischen Tellurnitrats, die bereits von Norris und seinen Mitarbeitern empfohlen und benutzt worden ist. Zwar bleiben auch hier noch einige schwache Linien des Cu, Sb und Ag zurück, aber diese können dann durch Destillation des Te im Vakuum noch weiter beseitigt werden. Destillation im H_2-Strom genügt nicht, da hierin z. B. das Antimon leicht mit übergeht. Als vollkommenstes Reinigungsverfahren schlägt Köthner daher das Umkristallisieren des basischen Tellurnitrates und Vakuumdestillation des hieraus gewonnenen Te vor.

Über die Wägungsformen des Tellurs, die den Chemikern bei den Atomgewichtsbestimmungen ja ungewöhnlich große Schwierigkeiten bereiten sagt Köthner: „Es gibt wohl kaum ein Element, das so wenig absolut zuverlässige Wägungsformen annimmt, wie das Tellur. Ich habe nur eine einzige Verbindung kennen gelernt, welche den Anforderungen von bedingungslos konstanter Zusammensetzung und völliger Luftbeständigkeit gleichzeitig genügt: das Tellurdioxyd. Alle andern Verbindungen sind nur unter mehr oder weniger großen Vorsichtsmaßregeln, die meisten aber gar nicht zu verwerten." Eine Prüfung verschiedener Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs zeigte, daß sich weder die Umsetzungen des basischen Tellursulfates (Brauner, Metzner) noch der Doppelhalogenverbindungen dazu eignen. Über das vortreffliche Tetrabromidverfahren (Brauner, Chikashigé) geht Köthner allerdings ohne Erwähnung hinweg. Etwas besser, aber doch mit großer Vorsicht zu behandeln, scheint die Tellursäure zu sein. Indessen müssen wir auf unsere bereits geäußerten Bedenken in betreff des unvermeidlichen Feuchtigkeitsgehaltes dieses Stoffes verweisen. Köthner wendet sich schließlich dem basischen Nitrat zu und verändert das Verfahren von Norris und seinen Mitarbeitern etwas. Er wäscht die aus salpetersaurer Lösung erhaltenen Kristalle von $2TeO_2 \cdot HNO_3$ in geeigneter Weise mit kaltem, absolutem Alkohol und trocknet die salpetersäurefreien Kristalle im Vakuum über P_2O_5. Zur Prüfung der Abwesenheit von HNO_3 und Feuchtigkeit erhitzt er dann eine Probe auf 120^0, wobei sich Gewichtskonstanz ergab.

Indessen können wir diese Gewichtskonstanz durchaus nicht als Beweis für die völlige Abwesenheit von Feuchtigkeit anerkennen, seitdem uns Th. W. Richards gezeigt hat, wie außerordentlich schwierig die letzten Wassermengen aus den Salzen zu entfernen sind. Außerdem haben Dudley und Bowers[113]) in eingehender Weise dargelegt, daß sich das basische Tellurnitrat kaum zu Atomgewichtsbestimmungen eignet.

Dieses basische Nitrat wurde nun durch vorsichtiges Erhitzen auf etwa 450⁰ und durch Umschmelzen in TeO_2 verwandelt. Von einem Nitrat, dessen Tellur nicht im Vakuum destilliert worden war, ergaben

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
2,9373 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	2,4522 g TeO_2	1,19782
2,7982 „ „	2,3361 „ „	1,19781
2,8554 „ „	2,3840 „ „	1,19773
	Mittel	1,197787

Die Übereinstimmung der drei Versuche geht bis auf 1 : 10 000. Jedoch sind die angewendeten Mengen bedenklich klein. Mit H = 1,008 und N = 14,008 berechnet sich ohne Korrektion auf den luftleeren Raum das Atomgewicht Te = 127,3. Diesen etwas niedrigen Wert erklärt Köthner durch die Anwesenheit von Verunreinigungen, die durch die Reinigung über das Nitrat nicht entfernt worden sind.

In der nächsten Versuchsreihe verwendete Köthner deshalb ein Tellur, das noch im Vakuum destilliert worden war. Das Te der letzten drei Versuche ist durch nochmalige Reinigung des in den vorhergehenden Versuchen benutzten Materials gewonnen worden. Den zweiten und dritten Versuch dieser Reihe betrachtet Köthner mit einiger Vorsicht, weil er das TeO_2 etwas zu stark erhitzt hat. Es ergaben

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
5,30270 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	4,42824 g TeO_2	1,19747
6,00600 „ „	5,01543 „ „	1,19750
5,58039 „ „	4,65990 „ „	1,19753
28,66904 „ „	23,94259 „ „	1,19741
3,83859 „ „	3,20560 „ „	1,19746
5,85449 „ „	4,88930 „ „	1,19741
25,65029 „ „	21,42146 „ „	1,19741
	Mittel	1,197456
		± 0,000012

Die Übereinstimmung der Versuche unter sich ist selbst unter Einschluß des zweiten und dritten, etwas zweifelhaften Ergebnisses sehr gut; die Abweichungen gehen nicht über 1,2 : 10 000 hinaus. Mit dem Mittelwerte des Verhältnisses $2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2$ erhalten wir das Atomgewicht des Tellurs, Te = 127,57, wobei die Wägungen auf Luft bezogen sind. Köthner schätzt die Genauigkeit seiner Zahl auf ± 0,1 ein, und darin können wir ihm vollständig beipflichten, wenngleich aus etwas anderen, oben schon dargelegten Gründen. Die Umrechnung auf den luftleeren Raum, die von Köthner unterlassen worden ist, erfolgt unter Zugrundelegung der Dichte des basischen Nitrates 4,26 und der des TeO_2 5,76, indem man zu jedem g Nitrat 0,150 mg und zu jedem g Dioxyd 0,066 mg zugezählt. Dann ergibt sich das Atomgewicht des Tellurs zu **Te = 127,5.**

Ganz zweifellos ist also das Atomgewicht des Tellurs merklich größer als das des Jods. Wenngleich die sehr sorgfältige Untersuchung Köthners als erfreulicher Fortschritt in der Tellurchemie begrüßt werden kann, führt sie in bezug auf das Atomgewicht dieses Elementes nicht über das bisher schon Erreichte hinaus.

14. Zur gleichen Zeit wie Köthner hat Gutbier[70, 71]) Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs begonnen. In seiner ersten Arbeit geht er von der Tellursäure aus, die er nach Staudenmaier gewinnt und durch vielfaches Umkristallisieren reinigt. (Daß der höchste und erstrebenswerteste Grad der Reinheit hierbei nicht erzielt wird, hat Köthner gezeigt.) Durch langsames Einengen der H_6TeO_6 über Schwefelsäure wurden 5 Fraktionen erhalten, die über P_2O_5 im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. (Daß auf diese Weise keine absolute Entfernung von Mutterlauge und Feuchtigkeit zu erzielen ist, haben wir oben gesehen.) Die Tellursäure der Fraktionen 1, 3 und 5 wurde zur Analyse verwendet, um ihre Einheitlichkeit zu prüfen. Aus Fraktion 5 wurde außerdem durch Erhitzen TeO_2 hergestellt, von dem gewogene Mengen durch Hydrazinhydrat in Te übergeführt wurden. Auch die Tellursäure wurde durch Hydrazinhydrat zu Te reduziert. Gutbier gibt an, daß eine vollständige Verhinderung der Oxydation des fein ausgefällten Te durch den Luftsauerstoff trotz aller Vorsichtsmaßregeln nicht möglich ist. Ferner bleibt leicht in der Platinschale, in welcher die Reduktion ausgeführt wird, etwas Te sitzen und zwar bis zu einem Milligramm und mehr, das sich dann ebenfalls leicht oxydiert. Gutbier glaubt diesen Fehler vernachlässigen zu können. Ein bedenklicher Mangel der ganzen Untersuchung ist aber die Anwendung viel zu kleiner Substanzmengen. Bei 11 Versuchen wird nur einmal etwas mehr als 1 g Tellursäure in Arbeit genommen; andererseits beträgt die kleinste Menge nur 0,1662 g! Mit solchen winzigen Substanzmengen läßt sich aber schon die erste Dezimale des Telluratomgewichtes nicht mehr genau bestimmen. Um festzustellen, ob die Tellursäure den gewünschten Anforderungen an Reinheit entsprach, und ob sich diese Säure überhaupt zu exakten Atomgewichtsbestimmungen eignet, bestimmte Gutbier ihren Wassergehalt, indem die H_6TeO_6 in einem Platinschiffchen im Verbrennungsofen erhitzt und das entweichende Wasser im Chlorkalziumrohr aufgefangen wurde. Bekanntlich ist Chlorkalzium für genaue Wasserbestimmungen unbrauchbar, und so ist die Übereinstimmung der Ergebnisse der beiden folgenden Analysen bei den kleinen Substanzmengen zwar außerordentlich überraschend, aber in keiner Weise ein Beweis für die Brauchbarkeit der Tellursäure für die exakten Analysen. Es ergaben aus Fraktion 5

		$H_6TeO_6 : H_2O =$	Te =
0,4937 g H_6TeO_6	0,1162 g H_2O	4,2 87	127,6
0,9910 „ „	0,2335 „ „	4,2441	127,3

Für die Festlegung des Atomgewichtes des Tellurs kommen beide Zahlen nicht in Betracht.

Es wurden nun abgewogene Mengen Tellursäure mit Hydrazinhydrat zu Te reduziert, und dabei ergaben

Fraktion 1)		$H_6TeO_6 : Te =$	Te =
0,9380 g H_6TeO_6	0,5204 g Te	1,8024	127,2
0,4963	0,2754 „ „	1,8021	127,2

Fraktion 3)		$H_6TeO_6 : Te =$	Te =
1,0485	0,5829 g Te	1,7988	127,8
0,8865	0,4915 „ „	1,8037	127,0
Fraktion 5)			
0,4339	0,2411 „ „	1,7997	127,6
0,3492	0,1937 „ „	1,8028	127,1

Die Werte des Verhältnisses $H_6TeO_6 : Te$ und ebenso die daraus berechneten Atomgewichte schwanken zu wild und unregelmäßig, als daß wir daraus einen Mittelwert berechnen könnten. Wenn Brauner[76]) meint, daß diese Bestimmungen eine wertvolle bestätigende Kontrolle der bisherigen besten Atomgewichtsbestimmungen wären, so können wir ihm nicht soweit folgen. Für die Auswertung des sichersten Atomgewichtes des Tellurs kommen sie nicht in Betracht.

Gutbier hat dann seine Tellursäure durch starkes Erhitzen in TeO_2 übergeführt, von dem er gewogene Mengen mit Hydrazinhydrat zu Te reduzierte, das unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln zur Wägung gebracht wurde. Es ergaben

		$TeO_2 : Te$	Te =
0,1662 g TeO_2	0,13287 g Te	1,2508	127,6
0,3136 „ „	0,2507 „ „	1,2509	127,5
0,2799 „ „	0,2238 „ „	1,2507	127,7

Etwas auffallend ist es, daß Gutbier bei der ersten Tellurmenge eine fünfte Dezimale angibt, obwohl seine Wage nur bis auf 0,1 mg genau geht und er bisher durchweg nur vier Dezimalen angeführt hat. Rundet man diese fünfte Stelle nach unten ab, so folgt Te = 127,2, rundet man sie nach oben auf, so folgt 127,7; ein neuer Beweis, wie unbrauchbar die Anwendung derartig kleiner Substanzmengen ist, wie sie von Gutbier benutzt worden sind. Wir können demnach auch diesen letzten drei Atomgewichten keine Bedeutung beilegen.

15. Im Jahre 1902 hat Scott[74]) eine vorläufige Mitteilung über das Atomgewicht des Tellurs veröffentlicht, das er mittels Halogenbestimmung im Trimethyltellurjodid und -bromid bestimmt hatte. Beide Verbindungen sind leicht zu reinigen, beständig und ziehen kein Wasser an. Scott fällte das Jod aus der ersten Verbindung als AgJ aus und brachte dieses zur Wägung. Es ergaben

		$(CH_3)_3TeJ : AgJ =$	Te =
1,7461 g $(CH_3)_3TeJ$	1,3688 g AgJ	1,27564	127,5
6,6425 „ „	5,20575 „ „	1,27600	127,6
8,0628 „ „	6,3181 „ „	1,27614	127,6

Beim Trimethyltellurbromid wurde das Halogen nach Stas durch Titration mit einer Lösung von bekanntem Silbergehalte bestimmt. Es verbrauchten

		$(CH_3)_3TeBr : Ag =$	Te =
2,4294 g $(CH_3)_3TeBr$	1,0373 g Ag	2,34205	127,7
6,8424 „ „	2,9201 „ „	2,34321	127,8

Scott hat seiner kurzen vorläufigen Mitteilung leider nichts Ausführliches folgen lassen, sodaß wir die Genauigkeit seiner Bestimmungen nicht beurteilen können. Die berechneten Atomgewichte weichen aber schon in der ersten Dezimale voneinander ab. Außerdem sind die Bromidzahlen höher als die Jodidzahlen. Die Übereinstimmung ist also mäßig. Wir können Scotts Ergebnisse daher nur nebenbei in Erwägung ziehen. Ein Mittelwert kann aus den fünf stark schwankenden Atomgewichten nicht abgeleitet werden.

16. Gutbier) hat im Jahre 1905 seine oben besprochene Arbeit in Gemeinschaft mit Wagenknecht weiter fortgesetzt und hat sein Tellur noch sorgfältiger zu reinigen versucht als das erste Mal. Nachdem sein Ausgangsmaterial, das zum Teil ungarisches Rohtellur, zum anderen Teil käufliches Tellur von Schuchardt-Görlitz war, in das Chlorid übergeführt, aus dessen wässeriger Lösung durch SO_2 ausgefällt und im Vakuum destilliert worden war, verwandelte er die eine Hälfte nach Staudenmaier, jedoch mit möglichst wenig CrO_3, in Tellursäure, die andere nach Köthner in basisches Tellurnitrat. Beide Salze wurden zur Entfernung anderer Stoffe wiederholt umkristallisiert und dann zu TeO_2 verglüht. Gutbier schlägt nun ein Verfahren ein, das wohl kaum einer weiteren Reinigung des Materials dienen, sondern im günstigsten Falle auf ein begleitendes Element hinweisen kann. Er löst nämlich sein TeO_2 in Salzsäure und fällt mit reinstem, arsenfreiem Schwefelwasserstoff, über dessen Reinheitsprüfung allerdings nichts gesagt wird. Aus dem ausfallenden Gemisch $Te + 2S$ wurde dann der Schwefel durch Extraktion mit CS_2 im Soxlethapparat ausgezogen und der Rest von 1,2—1,8 Proz. S durch sehr mühselige, 14malige fraktionierte Destillation im Vakuum durch Asbest hindurch entfernt. Ein Beweis dafür, daß diese Fällung mit H_2S nebst folgender Extraktion einen höheren Grad von Reinheit zur Folge hatte, fehlt jedoch. Gutbier schreibt allerdings: „Selbst mit den feinsten analytischen Methoden konnte nicht die geringste Spur von Schwefel oder andern Verunreinigungen in dem Präparate nachgewiesen werden.“ Indessen hat Gutbier wohl nur die üblichen chemischen Analysenverfahren, nicht aber die weit empfindlicheren spektralanalytischen Nachweise angewendet, die Köthner mit so gutem Erfolge benutzt hat.

Das so dargestellte Tellur wurde nun nach Köthner in basisches Tellurnitrat übergeführt, das zu einem Pulver zerrieben, mit Alkohol gewaschen und über P_2O_5 aufbewahrt wurde. Unsere Einwände gegen die Annahme einer völligen Freiheit dieses Salzes von Feuchtigkeit und Mutterlauge sind schon dargelegt worden. Für die Richtigkeit dieser Einwände spricht, daß dieses basische Nitrat beim Erhitzen zum TeO_2 recht mangelhafte Atomgewichte lieferte, die in acht Versuchen zwischen 125,8 und 127,8 schwankten. Wir können diese Bestimmungen daher übergehen.

Bessere Ergebnisse erhielt Gutbier bei der Reduktion des TeO_2 nach Staudenmaier im H_2-Strom. Das TeO_2 stellte er durch vorsichtiges Erhitzen des basischen Nitrates in Platin her, doch ohne das Tellurdioxyd zum Schmelzen zu bringen, damit die sonst zu befürchtende Aufnahme von Platin vermieden wurde. Bei der Reduktion dieses reinen TeO_2 mit Wasserstoff in Gegenwart von Silber und Quarz bei Anwendung verschiedener Vorsichtsmaßregeln ergaben

		$TeO_2 : Te =$
2,99688 g TeO_2	2,39585 g Te	1,25086
1,30740 „ „	1,04527 „ „	1,25078
2,04325 „ „	1,63380 „ „	1,25061
2,61725 „ „	2,09249 „ „	1,25078
3,61725 „ „	2,89222 „ „	1,25068
	Mittel	1,250742
		± 0,000026

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum bezogen. Aus dem Mittelwerte mit dem verhältnismäßig kleinen wahrscheinlichen Fehler berechnet sich **Te = 127,62.**

Gutbier hat dann sein Reduktionsverfahren mit Hydrazin dahin abgeändert, daß er anstatt des zu energisch wirkenden Hydrats das langsamer wirkende Hydrazinchlorid anwandte und auf die salzsaure TeO_2-Lösung zuerst in der Kälte, dann in der Siedehitze einwirken ließ, damit sich kein Te an den Platinwandungen festsetzte. Das ausgefällte Tellur wurde in einem Neubauertiegel gesammelt und im Wasserstoffstrom bei 105° bis zur Konstanz getrocknet. Indessen ist es zweifelhaft und sogar wenig wahrscheinlich, daß die bei so milder Temperatur getrocknete Substanz so wasserfrei geworden ist, als es genaue Bestimmungen erfordern. Es ergaben

		$TeO_2 : Te =$
1,90601 g TeO_2	1,52390 g Te	1,25075
1,03532 „ „	0,82784 „ „	1,25063
2,2200 „ „	1,77480 „ „	1,25084
	Mittel	1,250740

Aus dem Mittelwerte berechnet sich **Te = 127,62.**

Ein vorhandener merklicher Feuchtigkeitsgehalt des bei 105° getrockneten Tellurs muß das Atomgewicht etwas zu hoch erscheinen lassen. Die Übereinstimmung des Ergebnisses der letzten Reihe mit der vorhergehenden läßt den Schluß zu, daß die Unsicherheit in der zweiten Dezimale liegt. Hier haben wir es also mit einer sehr erfreulichen Bestätigung des von Brauner gefundenen und schon von Chikashigé bestätigten Atomgewichtes des Tellurs zu tun.

17. Auf elektrolytischem Wege suchte 1905 Gallo[84]) das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen, ohne aber trotz der Eleganz des Verfahrens die erforderliche Genauigkeit zu erreichen oder die bisher erzielte zu übertreffen. Aus Te, das über $2TeO_2 \cdot HNO_3$ gereinigt und dreimal im Vakuum destilliert war, gewonnenes TeO_2 wurde in Flußsäure aufgelöst und elektrolytisch bei Zimmertemperatur in einer mattierten Classenschale mit 0,05 bis 0,06 Ampère abgeschieden. Der feste, zusammenhängende Niederschlag wurde mit ausgekochtem Wasser und mit Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet. Wie die Untersuchungen von Richards, Collins und Heimrod[63]) am Silbercoulometer gezeigt haben, sind bei der elektrolytischen Abscheidung zuverlässige und übereinstimmende Ergebnisse nur schwer zu erhalten, da eine ganze Reihe von Fehlerquellen vorhanden sind. So ist es bei der Tellurelektrolyse fraglich, ob die Ausscheidung des gelösten Te

völlig quantitativ war, ob der Niederschlag genügend fest war, um beim Waschen keine Verluste zu erleiden, ob er ferner keine Mutterlauge einschloß. Abgesehen davon, daß das abgeschiedene Tellur beim Trocknen einer geringen Oxydation unterliegen kann, was z. B. von Gutbier als lästig festgestellt wurde, ist es mehr als fraglich, ob das am Te-Niederschlag anhaftende Wasser bei einer so niedrigen Temperatur wie 100^0 vollständig vertrieben wird. Diese Fehlerquellen kommen denn auch in Gallos Ergebnissen deutlich zum Ausdruck. Ferner ist zu bemängeln, daß die abgeschiedenen Te-Mengen viel zu gering sind, um eine Genauigkeit über die erste Dezimale hinaus zu verbürgen; denn sie liegen zwischen 0,36 und 1,58 g. Die größte Abweichung in den sechs Versuchen beträgt 0,22 Proz.! Bei diesen sechs Versuchen wurden aus 5,9592 g TeO_2 4,7601 g Te ausgeschieden, woraus sich das Atomgewicht Te = 127,0, bezogen auf den luftleeren Raum, berechnet, ein Wert, den wir übergehen können.

Gallo hat dann noch das elektrochemische Äquivalent des Te mit dem des Ag unmittelbar in Verbindung bringen wollen, indem er Ag und Te aus ihren Lösungen durch dieselbe Strommenge ausschied und den Gewichten nach verglich. Er stellte fest, daß eine Te-Anode in flußsaurer Lösung vierwertig in Lösung geht. Ein solches Tellurcoulometer wurde mit zwei Silbercoulometern nach Richards, Collins und Heimrod[63]) hintereinander geschaltet und so das Verhältnis 4 Ag : Te bestimmt. Daß diese Versuchsanordnung nicht einwandfrei ist, zeigen die ungewöhnlich großen Schwankungen der Verhältniszahlen zwischen den Ag- und Te-Mengen, die bis zu 1 Proz. gehen. Entsprechend unbestimmt liegen auch die aus den einzelnen Versuchen berechneten Atomgewichte zwischen 126,6 und 128,3.

18. In Fortsetzung seiner erfolglosen Versuche vom Jahre 1900 über die Zerlegbarkeit des Tellurs wandte sich Norris[86]) 1906 von neuem dieser Frage zu. Auch diesmal wird das Atomgewicht des Te als Kriterium für seine Einheitlichkeit und Reinheit benutzt. Norris wollte die alte Frage entscheiden, ob im gewöhnlichen Tellur noch ein anderes, nicht der Schwefelgruppe angehörendes Element vorhanden ist und ob andererseits Mendelejews Annahme vom Dwitellur berechtigt ist. Zur Entfernung der Elemente, welche nicht der engeren O—S-Gruppe angehören, führte Norris Tellurdioxyd in Natriumtellurotetrathionat $Na_2TeS_4O_6$ über, nach der Gleichung

$$TeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl \rightarrow Na_2S_4O_6 + Na_2TeS_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O.$$

Dieses Tellurosalz wird dann durch Alkali unter Abscheidung von Te wieder zersetzt. Da voraussichtlich nur Elemente der S—Gruppe ein derartiges Polythionsalz zu bilden vermögen, kann man erwarten, daß das abgeschiedene Te frei von Nichtangehörigen der Schwefelgruppe ist. Das so gereinigte Te wurde nun zu Atomgewichtsbestimmungen verwendet, indem es in basisches Tellurnitrat verwandelt wurde. Das basische Nitrat hat Norris etwas anders als Köthner dargestellt, indem er es nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern in der Hitze auskristallisierte, in der Annahme, daß die so gewonnenen Kristalle keine Mutterlauge einschließen. Das Nitrat wurde nach dem Zerreiben und Waschen mit HNO_3 auf poröse Tonplatten über H_2SO_4 und über Ätzkali gestellt, pulverisiert und über P_2O_5 aufgehoben. Dann wurde es in einem trockenen Luftstrom bei 140^0 getrocknet, gewogen und durch starkes Erhitzen in TeO_2 übergeführt. Norris kommt zu dem

Schluß, daß durch Umkristallisieren des basischen Nitrates eine vollständige Reinigung des Tellurs zu erzielen sei. Dieser Widerspruch mit Köthners Angabe ist aber nur scheinbar, da sich dieser ja des selbst für unsere Zwecke viel zu empfindlichen spektralanalytischen Prüfungsverfahrens bedient hatte.

Von dem über das Natriumtellurotetrathionat gereinigten Tellur ergaben

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
1,77348 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	1,48110 g TeO_2	1,19741
2,31048 „ „	1,92938 „ „	1,19753
2,14267 „ „	1,78936 „ „	1,19745
	Mittel	1,197463

wobei diese wie die folgenden Wägungen auf Luft bezogen sind. Mit H = 1,008 und N = 14,008 berechnet sich daraus Te = 127,6. Die Werte weichen nur unmerklich von denjenigen ab, die nach den zuverlässigsten Verfahren mit Tellurproben erhalten wurden, die in sorgfältigster Weise auf anderen Wegen gereinigt worden waren. Das hier verwendete Tellur kann daher sowohl nach seinem Reinigungsverfahren, als auch nach seinem Atomgewichte keine analytisch merkbaren Mengen von Elementen enthalten haben, die andern Gruppen als der S-Gruppe angehören. Um nun Aufschluß über die Anwesenheit des Dwitellur zu bekommen, fraktionierte Norris Tellurdioxyd durch Destillation in der Annahme, daß sich das Dwitellurdioxyd infolge seines höheren Siedepunktes in den Rückständen der Destillation anreichern müßte. Bei 5 fraktionierten Destillationen aus Platingefäßen bei Rotglut unter Luftdurchleiten erhielt Norris Sublimate im Gewicht von 18, 15, 12,5, 8 und 5 g TeO_2, während die zugehörenden Rückstände 7, 3, 2,5, 4,5 und 3 g TeO_2 betrugen. Nach früheren Beobachtungen greift geschmolzenes TeO_2 Platin in geringem Maße an. Ob das in diesem Falle auch zutrifft oder verhindert wurde, geht aus der Veröffentlichung nicht hervor. Die verschiedenen TeO_2-Destillate und ihre Rückstände wurden in basisches Nitrat übergeführt und durch Erhitzen wieder in TeO_2 verwandelt. Von dem ursprünglichen, als Ausgangsmaterial für die Destillationen dienenden Nitrat ergaben

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
2,28215 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	1,90578 g TeO_2	1,19749
2,35429 „ „	1,96615 „ „	1,19741
1,86853 „ „	1,56042 „ „	1,19746
	Mittel	1,197453

Daraus berechnet sich Te = 127,6.

Von dem TeO_2 der ersten Destillation ergaben

2,35523 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	1,96676 g TeO_2	1,19755

und Te = 127,5.

Das Nitrat aus dem Rückstand der ersten Destillation ergab

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
2,27516 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	1,89993 g TeO_2	1,19750
2,53164 „ „	2,11410 „ „	1,19750
2,01327 „ „	1,68121 „ „	1,19751
	Mittel	1,197503

Daraus ergibt sich Te = 127,5.

Von dem Nitrat aus dem TeO_2 der fünften Destillation ergaben

2,18860 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	1,82780 g TeO_2	1,19740
3,29158 „ „	2,74881 „ „	1,19746
	Mittel	1,197430

Daraus ergibt sich Te = 127,6.

Wie wir bereits unter 13. bei Besprechung der Köthnerschen Untersuchung gezeigt haben, geht die Genauigkeit der mittels des basischen Nitrates bestimmten Atomgewichte nicht über 0,1 hinaus. Wir können daher die sich aus den verschiedenen Versuchsreihen ergebenden Werte als identisch betrachten und mit Norris den berechtigten Schluß ziehen, daß durch die Reinigung des Tellurs nach dem neuen Verfahren und durch die Fraktionierung keine Zerlegung eingetreten ist, daß das Tellur ein einheitlicher Stoff ist, dessen Atomgewicht zwischen 127,5 und 127,6 liegt. Zur Reduktion seiner Wägungen auf das Vakuum setzt Norris die Dichte des basischen Nitrats gleich 4,56 und die des TeO_2 gleich 5,76, sodaß man jedem Gramm Nitrat bei der Umrechnung auf den luftleeren Raum 0,150 mg und jedem Gramm Dioxyd 0,066 mg zuzählen muß. Dann liegt das Atomgewicht des Tellurs dicht unter 127,5. **Te = 127,5.**

19. Eine sehr umfangreiche Untersuchung über die Einheitlichkeit des Tellurs haben im Jahre 1907 Baker und Bennett[89]) veröffentlicht. Baker[27]) hatte aus einer, später allerdings nicht vollständig bestätigten Beobachtung, daß Tellur in trockenem Sauerstoff zu verbrennen vermag, den Schluß gezogen, daß Tellur eine Verbindung sei. Daher prüfte er mit Bennett böhmisches, westaustralisches, südamerikanisches und japanisches Tellur, ohne daß sich aber in den Atomgewichten dieser Proben sehr verschiedenen Herkommens merkliche Unterschiede oder Hinweise auf die Nichteinheitlichkeit ergaben. Wenngleich die Untersuchung nicht zu dem ausschließlichen Zwecke einer möglichst genauen Bestimmung des Telluratomgewichtes angestellt worden ist, so können wir doch aus den Ergebnissen wertvolle Schlüsse darauf ziehen. Die erwähnten Tellurproben wurden zuerst von den üblichen Verunreinigungen befreit, indem sie in Tetrachlorid übergeführt wurden, daraus mit SO_2 als Te gefällt, dieses mit KCN zusammengeschmolzen und aus der wässerigen Lösung in bekannter Weise durch Autoxydation mit Luft wieder ausgefällt. Dieses gereinigte Tellur wurde durch Oxydationsschmelze oder mittels CrO_3 in Tellursäure verwandelt, die durch Erhitzen in TeO_2 übergeführt und dann mit SO_2 oder Hydrazin zu Te reduziert wurde. Das so erhaltene reine Tellur wurde im Wasserstoffstrom destilliert.

Zur Zerlegung des Tellurs wurden verschiedene Verfahren angewendet. Zuerst wurde die Tellursäure unter der Annahme umkristallisiert, daß die Säure des höheren Homologen des Te schwerer löslich sein und sich daher in den ersten Fraktionen finden müsse. Es wurden so zwei Portionen H_6TeO_6, die eine, nach Berzelius durch Oxydationsschmelze gewonnene, in 6, die andere, nach Staudenmaier gewonnene, in 8 Fraktionen zerlegt. Ferner wurde Bariumtellurat unter der Annahme ausgelaugt, daß die Löslichkeit des wahren Ba-Tellurats kleiner als die des entsprechenden Salzes eines höheren Homologen sein müsse. In anderen Versuchsreihen wurde elementares Tellur im Vakuum und im H_2-Strom fraktioniert destilliert, ebenso wie Tellurtetrachlorid, das durch Einwirkung von Cl auf Te gewonnen und durch Be-

handeln mit trockenem HCl und N_2 von O_2-Spuren befreit worden war. Die Destillation des Tellurtetrabromids, das schon von Brauner mit Erfolg verwendet worden war, deutete auf eine Dissoziation dieses Stoffes in Dibromid hin, durch welches aber Spuren von Br festgehalten werden. Die fraktionierte Destillation des TeO_2, die bereits von Norris und andern angewendet worden ist, zeigte insofern Schwierigkeiten, als das geschmolzene TeO_2 nicht nur Glas, sondern auch Porzellan und Platin und selbst Quarz anzugreifen vermag. Aus diesem Grunde konnten Baker und Bennett das Destillat nicht mit dem Destillationsrückstande, wie es Norris getan hatte, sondern nur mit dem Ausgangsmaterial selbst vergleichen. Ein anderes, voraussichtlich sehr gut geeignetes Verfahren zur Abtrennung der höheren Te-Homologen mußte die Überführung in die Hydride sein, da die Wasserstoffverbindungen der höheren Te-Homologen unbeständiger als TeH_2 sein dürften und daher bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht oder nur in unmerklichen Mengen auftreten können. Demnach muß das Tellur, welches man durch Zersetzung von H_2Te erhält, frei von den anderen Begleitern mit höherem Atomgewichte sein. Die Verfasser stellten den Tellurwasserstoff sowohl durch Zersetzung von Aluminiumtellurid als auch nach Ernyei[61]) durch Elektrolyse dar und zersetzten ihn durch Erhitzen auf 150°. In dieser Versuchsreihe konnte neben dem aus H_2Te gewonnenen Te auch das bei der Elektrolyse in der Telluranode zurückbleibende Tellur untersucht und verglichen werden. In einer andern Versuchsreihe wurde eine elektrolytische Trennung versucht, indem Te aus H_2Te in $TeBr_4$ übergeführt, dieses in HBr gelöst und in einer Platinschale als Kathode gegen eine Kohlenanode elektrolysiert wurde; Anolyt und Katholyt waren durch eine Tonzelle voneinander getrennt, Stromstärke 0,1 Ampère, Dauer 12 Stunden. Das ausgeschiedene Tellur war etwas platinhaltig und wurde deshalb in H_2SO_4 gelöst, durch SO_2 gefällt, mit KCN umgeschmolzen, in Wasser gelöst und durch Luft wieder ausgefällt. Zum Schluß wurde dieses Te im H_2-Strom destilliert und auf sein Atomgewicht hin untersucht. Baker und Bennett haben ferner $TeCl_4$ fraktioniert hydrolysiert und 35 g $TeCl_4$ nach Auflösen in verdünnter Salzsäure durch allmählichen Zusatz von Wasser in vier Anteile zerlegt, deren Atomgewichte festgestellt wurden. Zum Schluß haben Baker und Bennett das aus japanischem rotem Schwefel gewonnene Tellur, das von Divers rein dargestellt worden war, im Wasserstoffstrom destilliert und in das Tetrabromid übergeführt, welches zur Atomgewichtsbestimmung benutzt wurde.

Die so gewonnenen verschiedenen Tellurfraktionen sind nach zwei Verfahren auf ihr Atomgewicht hin untersucht worden. Die Überführung der Tellursäure H_6TeO_6 durch Erhitzen in TeO_2, die von verschiedenen Forschern mit wechselndem Erfolge angewendet worden war, von uns aber als nicht sehr genau betrachtet werden kann, hat in den Händen von Baker und Bennett nur schwankende Ergebnisse gezeitigt, die bei 26 Analysen zwischen 126,8 und 128,2 lagen. Auch die unmittelbare Bestimmung des Verhältnisses $TeO_2 : O_2$ ließ sich nicht durchführen, da der bei der Zersetzung der Tellursäure abgegebene Sauerstoff sich nicht genau fassen ließ. Deshalb gingen Baker und Bennett auf ein Verfahren zurück, das Berzelius[12]) schon bei der Bestimmung des Atomgewichtes des Arsens angewendet hatte. Es wurde das TeO_2 in ein U-Rohr eingefüllt, das auf der einen Seite zu einer Kugel aufgeblasen war. Dann wurde reinster Schwefel hinzugegeben und die Schenkel des Rohres mit Silberfolie beschickt. Beim Erhitzen entweicht der

Sauerstoff des TeO_2 als SO_2, während der verdampfende S vom Ag festgehalten wird.

Die zweite, neue Atomgewichtsbestimmung bestand in der Synthese des Tellurtetrabromids. In einen leeren Kolben wurde eine abgewogene Menge Te gegeben und nach Füllung des Kolbens mit Stickstoff Brom hinzugefügt. Nach 12 Stunden wurde auf 50° erwärmt, das überschüssige Brom durch einen Stickstoffstrom vertrieben, mit trockener Luft gefüllt und nach dem Erkalten gewogen.

Beide Verfahren können wohl, wenn stets unter denselben Bedingungen gearbeitet wird, gut zu Vergleichszwecken dienen. Aber gegen ihre Anwendung zur genauesten Bestimmung des Atomgewichtes sind Bedenken zu erheben. Marckwald[101]) fand, daß die Umsetzung zwischen TeO_2 und S bei höheren Temperaturen nicht so glatt verläuft wie Baker angegeben hatte, und daß der Sauerstoff des Dioxyds nicht nur als SO_2, sondern auch als SO_3 fortgeht, wodurch das gefundene Atomgewicht zu hoch ausfällt. Die Darlegungen Bakers[105]) auf die Einwände Marckwalds haben die Zweifel an der Genauigkeit des Verfahrens noch nicht ganz zu beheben vermocht. Der Einwand gegen die Zuverlässigkeit der Tellurbromidsynthese besteht darin, daß das Te durch das Br nicht vollständig umgesetzt wird, wie es Brauner[28]) und später auch Dudley und Bowers[113]) beobachteten, und daß das überschüssige Brom durch Erhitzen auf 50° nicht vollständig ausgetrieben wird. Das sind zwei Fehler, die gegeneinander arbeiten, deren Größe aber noch nicht bekannt ist.

Die von Baker und Bennett erhaltenen Ergebnisse sind nur zum Teil vollständig veröffentlicht worden, sodaß wir uns verschiedene Male nur mit den schließlichen Zahlenwerten begnügen müssen. Es ergaben nach den verschiedenen Verfahren:

a) TeO_2 aus Tellursäure nach Berzelius.

			$TeO_2:SO_2=$
1. Fraktion	1,51509 g TeO_2	0,60838 g SO_2	2,49037
2. „	1,09875 „ „	0,44074 „ „	2,49297
3. „	1,02150 „ „	0,40993 „ „	2,49189
4. „	0,90835 „ „	0,36472 „ „	2,49054
5. „	1,00702 „ „	0,40451 „ „	2,48948
6. „	1,01513 „ „	0,40733 „ „	2,49216
		Mittel	2,491235

Die größte Abweichung zwischen den Versuchen beträgt 1,4 : 1000. Aus dem Mittel berechnet sich mit S = 32,063 Te = 127,60

b) TeO_2 aus Tellursäure nach Staudenmaier.

			$TeO_2:SO_2=$
1. Fraktion	1,56837 g TeO_2	0,62938 g SO_2	2,49193
2. „	1,07852 „ „	0,43257 „ „	2,49328
3. „	1,72627 „ „	0,69296 „ „	2,49115
4. „	2,09253 „ „	0,83927 „ „	2,49328
5. „	0,83335 „ „	0,33465 „ „	2,49021
6. „	1,15372 „ „	0,46284 „ „	2,49270
7. „	1,68618 „ „	0,67661 „ „	2,49210
8. „	0,90835 „ „	0,36472 „ „	2,49054
		Mittel	2,491874

Zwischen dem Tellur der 1. urd der 8. Fraktion fand Sir W. Crookes keinen spektralanalytischen Unterschied. Die größte Abweichung zwischen den einzelnen Versuchen beträgt 1,2:1000. Aus dem Mittel berechnet sich Te = 127,64.

c) TeO_2 aus elektrolytisch gewonnenem Tellur.

		$TeO_2 : SO_2 =$
1,02217 g TeO_2	0,41050 g SO_2	2,49006
0,80697 „ „	0,32392 „ „	2,49126
1,32003 „ „	0,52992 „ „	2,49100
1,05207 „ „	0,42221 „ „	2,49182
1,37043 „ „	0,54969 „ „	2,49310
0,95944 „ „	0,38511 „ „	2,49134
	Mittel	2,491430

Die größte Abweichung unter den einzelnen Versuchen beträgt wieder 1,2:1000. Aus dem Mittel folgt Te = 127,61.

Die Übereinstimmung der mittleren Ergebnisse dieser drei Versuchsreihen ist sehr gut. Indessen darf nicht übersehen werden, daß die Zuverlässigkeit des Verfahrens nicht groß ist und nicht viel über 1:1000 hinausgeht. Die Unsicherheit der drei Ergebnisse beginnt also schon in der ersten Dezimalstelle und wir können nur setzen **Te = 127,6.**

d) Bei den folgenden Versuchen sind keine zahlenmäßige Belegen angegeben worden, sodaß wir nur die von Baker und Bennett selbst mitgeteilten Ergebnisse anführen können. TeO_2 aus H_6TeO_6, die mittels des Ba-Salzes in einen löslicheren und schwerer löslicheren Anteil zerlegt worden war, ergab nach dem S-Verfahren im ersten Falle das Atomgewicht 127,60 im letzten Te = 127,61. Es ist also kein Unterschied zwischen den beiden Fraktionen vorhanden und das Atomgewicht 127,6 wird bestätigt.

e) Die verschiedenen Fraktionen des elementaren Tellurs im Vakuum und im Wasserstoffstrom ergaben dasselbe Atomgewicht.

f) Das Destillat des TeO_2 ergab nach dem S-Verfahren 20,052 Proz. O, während das nicht destillierte Ausgangsmaterial 20,050 Proz. O aufwies. Daraus berechnen sich die Werte Te = 127,60 und 127,59. Eine Zerlegung ist also wiederum nicht erreicht und das bisher gefundene Atomgewicht wird bestätigt.

g) Das TeO_2, welches aus dem durch Zersetzung des Aluminiumtellurids erhaltenen TeH_2 gewonnen und über H_6TeO_6 nach Staudenmaier dargestellt worden war, enthielt 20,058 und 20,062 Proz. O. Daraus folgt Te = 127,51 und 127,54.

h) Baker und Bennett haben den Chlorgehalt der verschiedenen Fraktionen des destillierten $TeCl_4$ nach Brauners gewichtsvolumetrischem Verfahren bestimmt. Bedauerlicherweise geben sie auch hier keine Zahlen und Einzelheiten an, sodaß eine Erörterung ihrer Ergebnisse nicht möglich ist. Sie finden bei der 1. Fraktion $TeCl_4$ Te = 127,58, bei der 3. Fraktion 127,60, bei der 5. Fraktion 127,64 und bei der 7. Fraktion 127,62, also durchweg gute Übereinstimmung.

i) Bei den folgenden Te-Proben wurde die $TeBr_4$-Synthese zur Prüfung herangezogen. Das Te stammte aus TeH_2, der elektrolytisch gewonnen und bei 150° zersetzt worden war. Es ergaben

		$Te : TeBr_4 =$
0,61273 g Te	2,14933 g $TeBr_4$	0,28508
0,56866 „ „	1,99354 „ „	0,28525
0,59884 „ „	2,09951 „ „	0,28523
0,57894 „ „	2,03040 „ „	0,28514
0,54743 „ „	1,91899 „ „	0,28527
0,33859 „ „	1,18732 „ „	0,28517
	Mittel	0,285190

Aus dem Mittelwerte folgt mit Br = 79,916 Te = 127,54.

k) Das hier verwendete Tellur stammte aus dem Teil des H_2Te, der bei 35^0 noch nicht zersetzt worden war. Es ergaben

0,56866 g Te	1,99354 g $TeBr_4$	0,28525	
0,47643 „ „	1,67025 „ „	0,28524	
0,56622 „ „	1,98597 „ „	0,28511	
	Mittel	0,285200	Te = 127,54.

l) Das bei der elektrolytischen H_2Te-Darstellung in 3. zurückgebliebene Anodentellur ergab:

0,44271 g Te	1,55205 g $TeBr_4$	0,28524	
0,41671 „ „	1,46177 „ „	0,28507	
0,50611 „ „	1,77489 „ „	0,28515	
	Mittel	0,285153	Te = 127,51.

m) Das Tellur, welches durch fraktionierte Destillation des $TeBr_4$ erhalten worden war, ergab:

1. Fraktion	0,73382 g Te	1,31082 g $TeBr_4$	0,28518	
2. „	0,31895 „ „	1,11868 „ „	0,28511	
3. „	0,48931 „ „	1,71554 „ „	0,28522	
4. „	0,47156 „ „	1,65404 „ „	0,28510	
		Mittel	0,285152	Te = 127,51.

n) Tellur, durch Elektrolyse von $TeCl_4$ erhalten:

1. Fraktion	0,40748 g Te	1,42867 g $TeBr_4$	0,28522	
2. „	0,62013 „ „	2,17449 „ „	0,28519	
		Mittel	0,285205	Te = 127,55.

o) Tellur, welches mittels Hydrolyse von $TeCl_4$ erhalten war:

1. Fraktion	0,37382 g Te	1,31081 g $TeBr_4$	0,28518	
2. „	0,50822 „ „	1,78207 „ „	0,28518	
3. „	0,12928 „ „	0,45354 „ „	0,28505	
4. „	0,42926 „ „	1,50540 „ „	0,28515	
		Mittel	0,285140	Te = 127,51.

p) Das japanische Tellur:

0,80348 g Te	2,81715 g $TeBr_4$	0,28521	
0,95309 „ „	3,34193 „ „	0,28519	
	Mittel	0,28520	Te = 127,54.

Aus den Ergebnissen der Untersuchung von Baker und Bennett ziehen wir den Schluß, daß eine Zerlegung ihres sehr verschiedenen Ausgangsmaterials in mehrere Tellurhomologe in keinem Falle stattgefunden hat. Die mittels der verschiedensten Verfahren gewonnenen Fraktionen ergaben inner-

halb der Fehlerquellen dasselbe Atomgewicht. Unter Berücksichtigung der etwas eingeschränkten Genauigkeit ihrer Bestimmungsverfahren müssen wir annehmen, daß das Atomgewicht des Tellurs dicht bei 127,6 liegt. Da Baker und Bennett ihre Wägungen auf den luftleeren Raum umgerechnet haben, so setzen wir schließlich als Ergebnis ihrer umfangreichen Arbeit

Te = 127,6.

20. Im Jahre 1907 ging Marckwald[90]) von der Tellursäure aus, die er nach Staudenmaier in größeren Mengen dargestellt hatte. Er zerlegte 1500 g H_6TeO_6 durch viele Hundert fraktionierte Kristallisationen in 20, etwa gleich große Anteile, von denen die I., XI. und XX. Fraktion auf ihr Atomgewicht hin untersucht wurden. Die Tellursäure, die in dem folgenden 1., 2. und 5. Versuche als gröberes, in den andern Fällen als feingepulvertes, gesiebtes Material verwendet wurde, war im Vakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt worden, die stets nach 24 Stunden erreicht war. Bei dem 6. Versuch hatte die Tellursäure 2 Monate im Vakuum über P_2O_5 gestanden. Diese verschiedenen Tellursäureproben wurden in einer Platinbirne allmählich auf 650° erhitzt und so eine Stunde lang gehalten. Nach der Wägung des rein weißen Rückstandes von TeO_2 wurde wiederum eine Stunde lang erhitzt und die Temperatur einige Male noch 80° höher getrieben, ohne daß dadurch eine Veränderung des Gewichtes eintrat. Der 4. Versuch wird von Markwald nicht berücksichtigt, weil er die Erhöhung der Temperatur hierbei absichtlich zu schnell vorgenommen hatte. Es ergaben

				$H_6TeO_6 : TeO_2 =$
1.	11. Fraktion	8,6277 g H_6TeO_6	5,9884 g TeO_2	1,44074
2.	1. „	12,2680 g „	8,5135 „ „	1,44100
3.	1. „	13,0051 „ „	9,0244 „ „	1,44110
4.	20. „	8,6415 „ „	5,9947 „ „	1,44152
5.	20. „	8,4588 „ „	5,8696 „ „	1,44112
6.	20. „	8,0113 „ „	5,5599 „ „	1,44091
			Mittel	1,440974.

Aus dem Mittel ohne Versuch 4 erhalten wir mit H = 1,008 **Te = 126,9** (Wägungen in Luft). Dieser Wert ist kleiner als das Atomgewicht des Jods und steht im Widerspruch mit den Ergebnissen fast sämtlicher Untersuchungen der letzten Jahre. Nur Brauner[22]) hatte in einer, von ihm selbst bald überholten Bestimmung 1883 einen derartig kleinen Wert gefunden, außerdem 1898 Heberlein, 1901 Steiner und 1905 Gutbier in Untersuchungen, deren Ergebnisse wir auf Grund zahlreicher Bemängelungen nicht verwerten können. Auch das niedrige Atomgewicht Marckwalds ist ungenügend gestützt, denn er ist von der Orthotellursäure ausgegangen, deren Mutterlaugen- und Feuchtigkeitsgehalt immer verdächtig war. Marckwald selbst hat seinem hier angegebenen Werte in einer späteren Veröffentlichung keine große Zuverlässigkeit zuerkannt. Allerdings glaubt er den zu niedrigen Wert nicht auf einen Feuchtigkeitsgehalt zurückführen zu können, sondern er macht zur Erklärung die sehr gezwungene Annahme, daß die Orthosäure H_6TeO_6 mit einem wasserreicheren Trihydrat in fester Lösung auskristallisiert. Er schließt an einen Gedanken von Guye und Tsakalotos[96]) an, welche das Dihydrat des $BaCl_2$ zusammen mit etwas wasserfreiem $BaCl_2$ in fester Lösung aus-

kristallisieren lassen, um einen Mangel dieses Dihydrates an Kristallwasser zu erklären. Ob tatsächlich ein stabiles Salz zusammen mit einem mit Bezug auf dieses labilen Salze eine feste Lösung von fast unbegrenzter Haltbarkeit zu bilden vermag, muß erst durch eine theoretische und experimentelle Untersuchung an Hand der Phasenregel sichergestellt werden. Vorläufig dürfen wir annehmen, daß ein Feuchtigkeitsgehalt der Tellursäure die einfachste Erklärung ist. Wir handeln wohl in Übereinstimmung mit Marckwald, wenn wir das Ergebnis seiner Untersuchung von der endgültigen Auswertung ausschließen, um so mehr, als Marckwald etwas später mit Hilfe eines andern Untersuchungsverfahrens auch zu einem erheblich größeren Atomgewichte für das Tellur gekommen ist. Wir halten diese sonst sehr sorgfältige Untersuchung für einen Beweis unserer Behauptung, daß sich die Tellursäure nicht als Grundlage einer genauen Atomgewichtsbestimmung eignet.

21. Mit der Zerlegung des Tellurs hat sich 1908 auch Lenher[95]) beschäftigt. Er ließ Te und TeO_2 auf wasserfreie Chloride einwirken, sodaß sich $TeCl_2$ oder $TeCl_4$ oder Doppelverbindungen dieser beiden Chloride mit dem andern lösenden Chlorid bildeten. Bei der Einwirkung von S_2Cl_2 zeigte sich, daß ein kleiner Teil des Te in diesem Chloride ungelöst blieb, der dann von Lenher auf seine Natur hin untersucht wurde. Es ergab sich, daß das so gewonnene Element in allen Beziehungen mit dem gewöhnlichen Tellur identisch war, eine Zerlegung also nicht stattgefunden hatte. Lenher reinigte sein Te durch Überführung in das basische Nitrat, das er durch Glühen in TeO_2 verwandelte und mit SO_2 und Hydrazin zu Te reduzierte. Aus der Mutterlauge der $POCl_3$-Lösung erhielt er so ein Te vom Atomgewichte 127,5, indem 0,85635 g TeO_3 0,6845 g Te ergaben. Auch bei den andern Chloriden erhielt er Werte, die bei 127,5 lagen. Lenher fällte ferner aus einer $TeCl_4$-Lösung durch Ferrosulfat eine geringe Menge Tellur aus, die er in gleicher Weise mehrere Male fraktioniert fällte. Er erhielt schließlich 0,2 g Te, die er durch HNO_3 im Glaskolben zu TeO_2 oxydierte. Es ergaben nach diesem, allerdings wenig geeigneten Verfahren 0,1694 g Te 0,2119 g TeO_2, woraus sich Te = 127,5 ergibt; also auch hier keine Zerlegung. Zum Schluß setzte Lenher 100 g eines gereinigten Tellurpräparats der lösenden Wirkung von konzentrierter Salzsäure in Gegenwart von Luft aus. Hierbei wird das Te langsam angegriffen und die Salzsäure gelb gefärbt. Das Te, welches so im Verlaufe von 3 Monaten als $TeCl_4$ in Lösung gegangen war, wurde mit dem zurückgebliebenen, ungelösten Te verglichen. Beide wiesen das gleiche Atomgewicht 127,5 auf. Es ergibt sich also auch hier, daß wir das gewöhnliche Tellur als einen einheitlichen Stoff betrachten müssen, der bisher auf chemischem Wege nicht weiter zerlegt werden kann.

Im Anschluß an diese Untersuchung über die Einheitlichkeit des Tellurs bestimmte Lenher[97]) im Jahre 1909 das Atomgewicht nach einem neuen Verfahren, wobei er von drei Tellurproben sehr verschiedener Herkunft ausging, nämlich von Tellur aus den Goldgruben Colorados, aus den Golderzen Siebenbürgens und aus den elektrolytischen Rückständen der Kupferraffination der Baltimore Copper Smelting and Rolling Co.

Lenher versuchte das Verhältnis $K_2TeBr_6 : 2\ KCl$ zu bestimmen, indem er gewogene Mengen des gut kristallisierenden Kaliumhexabromtellureats durch Erhitzen im Chlorstrom in KCl verwandelte. Es wurde reines TeO_2 in Bromwasserstoffsäure gelöst und mit der erforderlichen Menge KBr versetzt.

Das hellrote, wasserfreie Salz wurde wiederholt aus HBr-haltigem Wasser umkristallisiert und zur Entfernung des anhaftenden Wassers und des Bromwasserstoffs 8 Monate im Vakuum über Natronkalk aufbewahrt. Dann war das Gewicht des Salzes konstant geworden, was aber natürlich kein Kriterium für die Abwesenheit von Feuchtigkeit ist. Wir müssen im Gegenteil annehmen, daß noch merkliche Spuren von Feuchtigkeit im Salze enthalten gewesen sind, da Natronkalk ein viel zu gelindes Trockenmittel ist, zumal wenn es bei Zimmertemperatur angewendet wird. Dieses K_2TeBr_6 wurde in einem Porzellanschiffchen, mit Glaspulver bedeckt, im Cl_2-Strom erhitzt und als KCl zurückgewogen; die letzten Spuren Te wurden aus dem KCl durch Erhitzen im HCl-Strom als $H_2TeO_2Cl_2$ entfernt. Diese Art der Chlorierung ist insofern bedenklich, als Porzellan in der Hitze durchaus nicht chlorbeständig ist; und ebenso ändert Glas, zumal wenn es in Form von Pulver vorliegt, bei der Entwirkung von Cl_2 sein Gewicht in merklicher Weise. Hier liegen also Fehlerquellen vor, welche die Zuverlässigkeit von Lenhers Zahlen stark beeinträchtigen.

Bei Anwendung des Te aus siebenbürgischen Erzen ergaben

		$K_2TeBr_6 : KCl =$
2,33360 g K_2TeBr_6	0,50779 g KCl	4,59560
1,27372 „ „	0,27716 „ „	4,59561
1,47573 „ „	0,32111 „ „	4,59572
1,65715 „ „	0,36059 „ „	4,59566
1,54006 „ „	0,33513 „ „	4,59541
	Mittel	4,595600.

Hieraus berechnet sich mit K = 39,096, Cl = 35,457 und Br = 79,916, die Wägungen auf den luftleeren Raum korrigiert **Te 127,54.**

Bei Anwendung des Tellurs aus amerikanischen Erzen ergaben

		$K_2TeBr_6 : KCl =$
1,82810 g K_2TeBr_6	0,39778 g KCl	4,59576
1,87342 „ „	0,40765 „ „	4,59565
1,48045 „ „	0,32214 „ „	4,59567
2,24775 „ „	0,48911 „ „	4,59559
	Mittel	4,595665

Te = 127,55.

Bei Anwendung des Tellurs aus Golderzen Colorados ergaben

2,37899 g K_2TeBr_6	0,51767 g KCl	4,59557
1,79926 „ „	0,39146 „ „	4,59528
0,94102 „ „	0,20476 „ „	4,59572
1,55357 „ „	0,33806 „ „	4,59555
1,73248 „ „	0,42440 „ „	4,59562
1,81923 „ „	0,37698 „ „	4,59568
	0,39586 „ „	4,59564
	Mittel	4,595560

Te = 127,54.

Es ergibt sich also auch hier wieder, daß Tellurproben aus den verschiedensten Fundorten bei Anwendung desselben analytischen Verfahrens zu Atomgewichten führen, die wir unter Berücksichtigung der Fehlerquellen

als identisch betrachten müssen. Stellen wir die Mängel des Lenherschen Verfahrens in Rechnung, so dürfen wir schließen, daß das Atomgewicht des Tellurs zwischen 127,5 und 127,6 liegt. Mehr aber sagen Lenhers Ergebnisse nicht aus.

22. Ein sehr überraschendes Ergebnis erzielten im Jahre 1909 Browning und Flint[98, 99]) bei ihren Versuchen über die Zerlegung des gewöhnlichen Tellurs. Ebenso wie Baker und Bennett hydrolysierten sie $TeCl_4$ durch Wasser und prüften die verschiedenen Hydrolysenfraktionen auf ihr Atomgewicht. Sie hatten ungefähr 100 g Tellur sorgfältig gereinigt, destilliert und in $TeCl_4$ übergeführt. Beim Verdünnen der salzsauren Lösung dieses Chlorids mit 4 Liter siedendem Wasser fielen 76 g TeO_2 aus, während der in Lösung verbliebene Anteil gesondert für sich durch Zusatz von NH_3 und Essigsäure als TeO_2 ausgefällt wurde. Diese beiden Anteile wurden nun immer wieder von neuem hydrolysiert, sodaß schließlich eine α-Fraktion, der durch Wasser ausgefällte Teil, und eine ß-Fraktion, die Ammoniakfraktion, übrig blieb.

Beide Anteile wurden nach Norris in basisches Nitrat übergeführt und nach drei Verfahren auf das Atomgewicht hin geprüft. Da die Atomgewichte nicht mit äußerster Sorgfalt bestimmt worden sind, sondern nur zu Vergleichszwecken dienen, wollen wir auch nur das Ergebnis mitteilen. Beim Verglühen des basischen Nitrats zu TeO_2 lieferte die α-Fraktion Te = 126,53, die ß-Fraktion Te = 128,97. Bei der Titration mit Permanganat wurden die Werte 126,64 und 128,77 erhalten. Bei der Fällung des basischen Nitrates durch Ammoniak und Essigsäure als TeO_2 lieferte die α-Fraktion den Wert Te = 126,31, die ß-Fraktion den Wert Te = 128,81. Die beiden Fraktionen weisen also verschiedene Atomgewichte auf, sodaß Browning und Flint zu dem Schluß kommen, daß ihr Tellur nicht einheitlich war. Sie suchen ihren Schluß noch zu stützen, indem sie beide Fraktionen von neuem hydrolysieren und die bei der Hydrolyse unter gleichen Bedingungen ausgefällten TeO_2-Mengen miteinander vergleichen. Bei der α-Fraktion werden 84,0 und 86,7 Proz., bei der ß-Fraktion aber 92,4 und 93,5 Proz. ausgeschieden. Also auch hier scheint ein Unterschied vorhanden zu sein.

Diese Angaben haben berechtigtes Aufsehen erregt, da sie mit den bisherigen Ergebnissen über die Zerlegung des Tellurs, selbst nach demselben Verfahren, in schroffem Widerspruch standen. Einer eingehenden Prüfung haben sie jedoch in keiner Weise standhalten können, sie konnten widerlegt werden.

23. Den auffallend niedrigen Wert für das Atomgewicht des Te, den Marckwald 1907 erhalten hatte und der kleiner war als das Atomgewicht des Jods, prüfte er drei Jahre später in Gemeinschaft mit Foizik[101]) nach. Sie benutzten ein volumetrisches Verfahren, bei dem sie von der Tellursäure ihrer ersten Untersuchung ausgingen. Diese wurde durch Glühen in TeO_2 übergeführt und nach einem unten zu erörternden Verfahren mit Permanganat titriert. Die Überführung der Tellursäure in das Dioxyd benutzten Marckwald und Foizik zu einer Prüfung des früheren Marckwaldschen Werts Te = 126,9. Sie erhielten nach dem früher besprochenen Verfahren aus

		$H_6TeO_6 : TeO_2 =$
9,4733 g H_6TeO_6 =	6,5762 g TeO_2	1,44054
9,3118 „ „	6,4656 „ „	1,44021
8,9910 „ „	6,2415 „ „	1,44052
	Mittel	1,440323,

woraus sich **Te = 127,0** ergibt, ein Wert der also um 0,15 Einheiten höher als der nach dem gleichen Verfahren mit demselben Material im Jahre 1907 gefundene liegt. Wir halten dieses Ergebnis für einen neuen Beweis dafür, daß ein Fehler in dem angewendeten Verfahren oder noch wahrscheinlicher in der Zusammensetzung der Tellursäure vorliegt.

24. Die ungewöhnlichen Ergebnisse von Browning und Flint aus dem Jahre 1909, die auf eine Zerlegung des Te in Elemente verschiedenen Atomgewichts gedeutet waren, wurden im Jahre 1910 von Flint[102]) allein nachgeprüft. Er ging von Tellur derselben Herkunft wie früher aus und reinigte es auch in gleicher Weise. Dieses unzerlegte, im Wasserstoffstrom destillierte Tellur wurde in basisches Nitrat verwandelt, von dem gewogene Mengen durch Erhitzen auf 450° in TeO_2 übergeführt wurden. Wir verweisen auf unsere Einwände gegen die Brauchbarkeit des basischen Nitrates und führen nur das Ergebnis Flints hier an:

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2 =$
4,26930 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	3,56471 g TeO_2	1,19766
3,66863 „ „	3,06339 „ „	1,19757
3,17350 „ „	2,64983 „ „	1,19762
3,43498 „ „	2,86827 „ „	1,19758
5,47269 „ „	4,56963 „ „	1,19762
	Mittel	1,197608.

Daraus berechnet sich **Te = 127,5** ein Wert, den wir als ganz normal bezeichnen können. Dieses Tellur wurde nun in das Tetrachlorid verwandelt und wie bei Browning und Flint hydrolysiert. Nach 10 Fraktionen blieb aus 500 g Tellur ein Produkt, das aus 23 g TeO_2 bestand und dessen Atomgewicht nach dem basischen Nitratverfahren sich in 7 Versuchen zu 124,3 ergab. Zwei in gleicher Weise behandelte Mittelfraktionen hatten die Atomgewichte 126,6 und 125,4. Flint schließt daher auf eine fortschreitende Verminderung des Atomgewichtes, und glaubt dem „wahren" Atomgewicht des Elementes Tellur bisher am nächsten gekommen zu sein.

Schließlich hat Flint auch das basische Nitrat fraktioniert kristallisiert, da er bemerkt hatte, daß ein Teil des Nitrats etwas löslicher war. Das weniger lösliche Nitrat lieferte bei der Atomgewichtsbestimmung den Wert Te = 126,5.

Flints Hydrolysenergebnisse sind in keiner Weise einwandfrei und wurden daher wegen ihrer Bedeutung sofort von mehreren andern Forschern nachgeprüft, die sie aber nicht im geringsten bestätigen konnten.

25. So prüften Harcourt und Baker[104]) die von Marckwald stammende, sehr reine Tellursäure, die sie mit Salzsäure eingedampft hatten, unter Anwendung der Flintschen Hydrolysenbedingungen, die genau innegehalten wurden. Die 4. Fraktion des TeO_2 wurde zu Te reduziert, im H_2-Strom destilliert und nach dem Verfahren von Baker und Bennett zu $TeBr_4$ synthetisiert. Es verbrauchten

		Te : 4Br =
0,87822 g Te	2,20103 g Br	0,399004
0,59706 „ „	1,49640 „ „	0,398998
0,69189 „ „	1,73442 „ „	0,398917
0,62732 „ „	1,57254 „ „	0,398912
0,58307 „ „	1,46162 „ „	0,398920
	Mittel	0,3989503.

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum korrigiert, und es berechnet sich mit Br = 79,916 **Te = 127,53.**

Denselben Wert hatte aber auch das nichtfraktionierte Material ergeben, sodaß im Gegensatz zu dem Befunde Flints hier keine Zerlegung eingetreten war. Mit Recht haben daher Harcourt und Baker weitere Versuche nach dem Verfahren von Flint aufgegeben.

26. Zu demselben negativen Ergebnis kam im Jahre 1912 auch Pellini[106]) der sowohl nach den Vorschriften von Browning und Flint arbeitete, als auch das TeO_2 durch Elektrolyse nach Baker und Bennett zu zerlegen versuchte. Bei der Hydrolyse des Tellurtetrachlorids durch heißes Wasser stellte Pellini fest, daß Flint bei seinen Hydrolyseversuchen das Eintreten des Gleichgewichtes nicht abgewartet hatte. Tut man dies, so wird in den verschiedensten Fraktionen stets derselbe Bruchteil TeO_2 ausgeschieden, sodaß ein verschiedenes Verhalten des Wasser- und des Ammoniakanteils bei der Hydrolyse im Gegensatz zu dem Befunde Flints nicht festzustellen ist. Pellini stellte sich durch Hydrolyse 23 Fraktionen her, von denen er die 7., 22. und 23. auf ihr Atomgewicht untersuchte. Die Bestimmung des Atomgewichtes erfolgte entweder nach Norris durch Erhitzen des basischen Nitrates, oder durch Oxydation des elektrolytisch abgeschiedenen Tellurs mittels Salpetersäure zu TeO_2. Beide Verfahren eignen sich wohl zur Vergleichung, sind aber nicht, wie wir früher gesehen haben, der höchsten Genauigkeit fähig.

Aus der 7. Fraktion ergaben

		$Te : TeO_2$ =
0,9895 g Te	1,2380 g TeO_2	0,79927
1,1167 „ „	1,3965 „ „	0,79964
1,6507 „ „	2,0655 „ „	0,79918
		Mittel 0,799363
		Te = 127,5.

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2$ =
3,0255 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	2,5269 g TeO_2	1,19736
3,3243 „ „	2,7758 „ „	1,19760
3,5758 „ „	2,9861 „ „	1,19742
		Mittel 1,197460
		Te = 127,5.

Aus der 22. Fraktion ergaben

		$Te : TeO_2$ =
1,0377 g Te	1,2975 g TeO_2	0,79977
0,8755 „ „	1,09435 „ „	0,80002
		Mittel 0,79989
		Te = 127,9.

Aus der 23. Fraktion ergaben

		$Te : TeO_2$	
0,5285 g Te	0,6592 g TeO_2	0,80173	Te = 129,4.

Das Tellur aus dieser Bestimmung wurde wiedergewonnen und ergab bei einer neuen Bestimmung den Wert Te = 129,6.

Nun wurde das Tellur der 22. und 23. Bestimmung zusammen ausgefällt und durch Elektrolyse in drei Fraktionen zerlegt, deren Atomgewichte jetzt

erheblich kleiner wurden und mit 127,8, 127,5 und 128,0 schon wieder an den normalen Wert heranreichen. Daraus geht hervor, daß sich in der 22. und 23. Fraktion Verunreinigungen angesammelt hatten, durch welche das Atomgewicht des Tellurs dieser Fraktionen zu hoch erschien. Demnach tritt bei dem Hydrolysenverfahren von Browning nnd Flint keine Zerlegung des Tellurs ein, sondern nur eine Ansammlung von Verunreinigungen in den verschiedenen Anteilen. Bei erneuter Reinigung derartiger Fraktionen wird das normale Atomgewicht erhalten.

Pellini hat sein Tellur auch noch durch Elektrolyse nach Baker und Bennett gereinigt und fraktioniert. 25 g der bereits erwähnten Fraktion 7 mit normalem Atomgewicht wurden 10 elektrolytischen Fraktionierungen unterworfen. Es wies die Anfangsfraktion den Wert Te = 127,7 auf, die Mittelfraktion im Mittel den Wert Te = 127,7 und die Endfraktion denselben Wert Te = 127,7. Also auch hier ein negatives Ergebnis, das mit den Befunden von Flint im schroffsten Widerspruche steht.

27. Flint[107]) suchte sich 1912 gegenüber diesen abweichenden Befunden zu rechtfertigen und wiederholte seine Versuche mit einem Rohtellur aus der elektrolytischen Kupfergewinnung. Er ging von 1,5 kg TeO_2 aus, das durch Sb, Se, Si, Cu usw. verunreinigt war, führte es in Tetrachlorid über und hydrolysierte dieses wie früher. Den Niederschlag der 12. Fraktion reinigte er durch zweimaliges Ausfällen mit SO_2 und Verwandeln in das basische Nitrat. Hieraus wurde wieder Te gewonnen, das er im H_2-Strom destillierte Von diesem Material ergaben

		$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2$
3,2059 g $2TeO_2 \cdot HNO_3$	2,6766 g TeO_2	1,19775
5,1043 „ „	4,2620 „ „	1,19763
4,6762 „ „	3,9046 „ „	1,19761
6,3670 „ „	5,3160 „ „	1,19770
	Mittel	1,197672
		Te = 127,3.

Im Gegensatz zu den ersten Befunden Flints ergibt sich hier also, daß eine Verminderung des Atomgewichtes in merklichem Maße nicht eingetreten ist. Flint zieht hieraus den etwas überraschenden Schluß, daß sich unreines Tellur durch die Tetrachloridhydrolyse nicht in Bestandteile verschiedenen Atomgewichtes zerlegen läßt. Wir hingegen folgern einfach, daß es Flint weder hier noch in seiner ersten Veröffentlichung gelungen ist, das Tellur zu zerlegen, sondern daß er damals in den letzten Fraktionen steigende Mengen von Verunreinigungen angesammelt hat, die das ursprüngliche Atomgewicht des Te herabdrückten, während die Verunreinigungen in Pellinis Tellur ein Höherwerden des Atomgewichtes zur Folge hatten.

28. Auch Morgan[108]) hat im Jahre 1912 Flints Fraktionierungen ohne Erfolg wiederholt. Er bestimmte das Atomgewicht zur Kontrolle der verschiedenen Fraktionen, allerdings nach dem titrimetrischen Verfahren von Gooch und Danner[42]), das zwar für die höchste Genauigkeit bei Atomgewichtsbestimmungen nicht ausreicht, aber genügend genau ist, um solche erheblichen Unterschiede aufzudecken, wie sie von Flint beobachtet worden sind. Die 5. Fraktion der Tetrachloridhydrolyse lieferte Morgan ein Atomgewicht von Te = 127,2, die 10. ein solches von Te = 127,2 die 12. und 20. Fraktion ebenfalls von Te = 127,2. Die Atomgewichte der verschiedenen

Fraktionen sind also konstant, wenn auch etwas niedriger als die zuverlässigsten Ergebnisse mit Te = 127,6. Da eine Bestimmung mit Hilfe des basischen Nitrats den Wert Te = 127,5 ergab, so dürfte die Abweichung der volumetrischen Bestimmung auf einen Fehler dieses Verfahrens zurückzuführen sein. Morgan untersuchte zum Schluß noch das Tellur, welches bei der Hydrolyse der ersten drei Fraktionen im Wasser zurückgeblieben war und fällte dieses durch NH_3 und Essigsäure aus. Dabei wird noch ein kleiner Teil des Te in der Lösung zurückgehalten, der mit $SnCl_2$ ausgefällt werden kann; dieser kleine Rest ergab nach dem Reinigen und nach der Destillation im Wasserstoffstrom das Atomgewicht Te = 127,1, war also auch nicht abweichend vom Mittel 127,2 der volumetrischen Bestimmungen.

Auch Morgans Versuche zeigen daher eindeutig, daß Flints Hydrolyse keine Zerlegung des Te bewirkt hat.

29. Indem wir die ergebnislosen Versuche von Wells[109]) übergehen, der das Tellur mittels der fraktionierten Kristallisation des Cs_2TeCl_6 zu zerlegen versuchte, wenden wir uns den sorgfältig angelegten Untersuchungen von Dudley und seinen Mitarbeitern E. V. Jones[110]) und Bowers[113]) aus den Jahren 1912 und 1913 zu. Sie prüften ihr gereinigtes Tellur spektralanalytisch und beobachteten die fortschreitende Reinigung durch wiederholte Fällung des TeO_2 mittels Hydrazinhydrats an der Hand der Spektrallinien. So zerlegten sie 135 g reines Tellur durch 20 Fällungen in kleine Anteile von ungefähr 6,25 g, von denen sie die 1., 11. und 19., sowie die 2., 12. und 20. Fraktion auf ihr Funkenspektrum hin prüften. Ein Unterschied der verschiedenen Fraktionen nach diesem sehr empfindlichen Verfahren war nicht festzustellen, abgesehen davon, daß die beiden letzten Fraktionen zwei Kupferlinien aufwiesen. Ein Vergleich mit dem Funkenspektrum des Ausgangsmaterials zeigt, daß durch die Fällung mit Hydrazinhydrat das Tellur vollständig von den Verunreinigungen befreit werden kann, daß aber eine Zerlegung des Tellurs nicht bewirkt wird. Die schon von Grünwald[32]) und von Köthner[65]) festgestellte kleine Anzahl von Linien im Ultraviolett, die sich auch beim Cu und bei Sb wiederfinden, fallen nach Dudley vielleicht nur scheinbar mit den entsprechenden Cu- und Sb-Linien zusammen. Indessen hat Stähler[119]) später durch vollkommene Reinigung auch diese Linien noch beseitigen können. Die Verfasser schließen auf Grund ihrer Fraktionierungsversuche und ihrer spektralanalytischen Beobachtungen, daß das Tellur ein einheitliches Element ist. Auch die Annahme eines Gehaltes an Dwitellur vom Atomgewichte 212 ist unzulässig, da dann ungefähr 2,25 Proz. davon im gewöhnlichen Tellur vorhanden sein müßten, um dessen Atomgewicht 127,5 zu erklären. Es bliebe also höchstens noch die Annahme übrig, daß wir es beim Tellur mit einem ähnlichen Falle wie beim Didym zu tun haben, also mit zwei chemischen Elementen, die sich äußerst ähnlich sind und fast gleiches Atomgewicht besitzen.

Dudley und Bowers haben dann das basische Nitratverfahren daraufhin untersucht, ob es sich zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs eignet. Bei 16 Versuchen haben sie aber trotz aller Vorsichtsmaßregeln nur sehr mangelhaft übereinstimmende Werte erhalten, die zwischen 123,38 und 160,78 schwankten. Sie führen diese regellosen Abweichungen auf einen Gehalt des basischen Nitrats an Mutterlauge und an TeO_2 zurück.

Schließlich haben Dudley und Bowers das Atomgewicht des reinen Tellurs nach dem synthetischen Verfahren von Baker und Bennett[89]) bestimmt.

Das basische Nitrat wurde in Salzsäure aufgelöst und durch SO_2 ausgefällt. Das sorgfältig gewaschene und chlorfreie Te wurde im Wasserstoffstrom destilliert, pulverisiert und in einem Jenaer Kolben bei 50° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In einer Stickstoffatmosphäre wurde Brom hinzugefügt und das überschüssige Brom nach 24 Stunden durch einen Strom trockenen Stickstoffs bei 50° entfernt.

Es ergab so das aus der 1., 2., 3. und 4. Fraktion vereinigte Te

		$Te:TeBr_4 =$
0,300558 g Te	1,054251 g $TeBr_4$	0,28506
0,199807 „ „	0,700947 „ „	0,28505
0,22032 „ „	0,773048 „ „	0,28500
0,158161 „ „	0,554717 „ „	0,28512
0,436907 „ „	1,532360 „ „	0,28512
0,29811 „ „	1,045485 „ „	0,28514
	Mittel	0,285081

Hieraus berechnet sich mit Br = 79,916 **Te = 127,47.**

Recht bedenklich sind die überaus kleinen Substanzmengen, welche in Anwendung gekommen sind; überflüssig sind die sechsten (!) Dezimalen der Wägungen, da bei der Art der Wägung schon die fünfte Stelle unsicher ist. Ferner ist zu beachten, daß durch die Einwirkung von Brom auf Glas und selbst auf Jenaer Glas Gewichtsveränderungen hervorgerufen werden, die leicht bis auf Zehntel Milligramme anwachsen. Trotzdem die Übereinstimmung der 6 Versuche bis auf 0,5:1000 geht und der wahrscheinliche Fehler nur + 0,00004 beträgt, dürfte die zweite Dezimalstelle des hier gefundenen Atomgewichtes völlig in der Luft schweben. Auch diese Versuche führen uns nicht weiter als bis zu dem auf den luftleeren Raum bezogenen Werte

Te = 127,5.

30. Ein neues Verfahren zur Zerlegung des Tellurs schlugen im Jahre 1914 Dennis und Anderson[118]) ein, indem sie Tellurwasserstoff verflüssigten und fraktioniert destillierten. Das verwendete Tellur war zuerst durch Umkristallisieren der nach Staudenmaier gewonnenen Orthotellursäure gereinigt und hieraus mittels Hydrazinchlorid als solches ausgefällt worden. Bei dem Versuche, dieses Tellur mit Aluminium zu Al_2Te_3 zusammenzuschmelzen und hieraus durch Zersetzung mit Säuren Tellurwasserstoff zu gewinnen, zeigte es sich, daß dieser H_2Te durch Siliziumwasserstoff verunreinigt war. Daher wurde der Siliziumwasserstoff aus dem verflüssigten H_2Te durch einen N_2-Strom entfernt und der TeH_2 durch Erhitzen auf 500° in Te und H_2 zerlegt. Dieses Tellur wurde in einem Gefäße aus Jenaer Glas mittels HNO_3 in TeO_2 übergeführt, das bis zum Schmelzen erhitzt wurde. Die Übereinstimmung der 45 Versuche ist mäßig, denn die daraus berechneten Atomgewichte schwanken unregelmäßig zwischen 127,3 und 127,8. Die Verfasser führen diese geringe Übereinstimmung einerseits auf die verhältnismäßig große Oberfläche des Glasapparates und die dadurch bedingte unregelmäßige Kondensation von Feuchtigkeit zurück, andererseits und mit noch mehr Recht auf die geringen, in Arbeit genommenen Substanzmengen, die sich zwischen 0,4 und 0,8 g Te bewegen. Bei 0,6 g Te hat ein Wägefehler von 0,1 mg schon einen Einfluß von 0,8 Einheiten auf das Atomgewicht des Te! Einzelheiten und Wägungen sind von den Verfassern nicht angegeben worden deshalb können wir ihre Ergebnisse auch nicht in Rechnung stellen.

Es wurde ferner Tellurwasserstoff durch Elektrolyse einer Te-Kathode in verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Ungefähr 40 g H_2Te wurden verflüssigt und fraktioniert destilliert. Die einzelnen Fraktionen des H_2Te wurden in Salpetersäure aufgefangen, wodurch sie zu TeO_2 oxydiert wurden. Gewogene Mengen dieses Tellurdioxyds wurden nach dem von Brauner angegebenen und von Gooch und Danner[42] etwas geänderten Verfahren mit $KMnO_4$ titriert. Eine besondere Prüfung dieses Verfahrens zeigte, daß es nur auf 0,12 Einheiten des Atomgewichtes des Te genau geht, daß es aber zum Vergleich der Atomgewichte der verschiedenen Fraktionen des aus dem H_2Te gewonnenen Te genügend ist. Einzelheiten über diese volumetrische Besimmung werden auch hier nicht angegeben, sondern nur die Ergebnisse. Es wurden von dem Tellur der 17 H_2Te-Fraktionen je zwei Bestimmungen gemacht, die zwischen 127,32 und 127,76 lagen. Die Werte schwanken unregelmäßig um das Mittel 127,48 herum. Von einer allmählichen Änderung des Atomgewichtes mit fortschreitender Fraktionierung ist nichts zu merken, und Dennis und Anderson schließen, daß das Tellur ein einheitliches Element ist.

31. Eine Arbeit, die einen Fortschritt gegenüber den letzten Arbeiten in diesem Gebiete bedeutet, ist von Stähler und Tesch[119]) im Jahre 1916 veröffentlicht worden und trägt deutlich die Spuren des Einflusses von Th. W. Richards an sich. Es wird zuerst gezeigt, daß man durch Vereinigung von Fällungs- und Destillationsverfahren zu reinem, und zwar auch im spektroskopischen Sinne reinem Tellur kommen kann, was bisher selbst Köthner[65]) und Dudley und Jones[110]) nicht ganz gelungen war. Zur Entfernung der gröberen Verunreinigung wurde das Tellur im Vakuum in einem dickwandigen Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas destilliert. Zur weiteren Reinigung wurde es durch Erhitzen im Chlorstrom in das Tetrachlorid übergeführt, das im Cl_2-Strom mehrere Male sorgfältig fraktioniert wurde. Hierbei wurde nur der konstant zwischen 386^0 und 388^0 siedende Anteil aufgefangen. Dieses reine $TeCl_4$ wurde in Salzsäure gelöst und mittels SO_2 bei 70^0 bis 80^0 zu Tellur reduziert, welches über Platin abfiltriert wurde. Nun wurde das Tellur nochmals fraktioniert destilliert, und zwar zuerst aus Jenaer Glasröhren im Vakuum, woran sich eine Destillation im H_2-Strom zur Entfernung etwa vorhandenen Tellurdioxyds schloß. Zum Schluß wurde noch einmal im Quarzröhrchen im Vakuum destilliert und das übergegangene Te mit H_2 behandelt.

Es wurden nach diesem, zwar umständlichen, aber durchaus erfolgreichen Verfahren drei Tellurproben gereinigt: die eine war amerikanischen Ursprungs und stammte aus der elektrolytischen Cu- und Pb-Raffination; die zweite Probe war deutschen Ursprungs, während die dritte aus Ungarn stammte. Eine genaue spektralanalytische Untersuchung der drei gereinigten Proben durch Konen lieferte in jedem Falle dasselbe, vollkommen reine, von jeder fremden Linie freie Tellurspektrum, dem sogar drei Linien fehlten, die das Te bisher mit dem Se gemeinsam hatte.

Hiermit liegt also zum ersten Male ein vollkommen reines Te vor.

Stähler und Tesch versuchten nun das Atomgewicht dieses Te unmittelbar auf das Atomgewicht des O_2 zu beziehen, indem sie es in das Dioxyd verwandelten. Die unmittelbare Oxydation des Te hat insofern Nachteile, als leicht kleine Te-Mengen vom TeO_2 eingeschlossen werden und unoxydiert zurückbleiben. Aus diesem Grunde haben Berzelius, Wills,

Brauner, Pellini und Lenher eine mittelbare Oxydation versucht, indem sie das Te zuerst in HNO_3 oder Königswasser lösten und dann in TeO_2 überführten. Die Mängel dieser verschiedenen Verfahren haben wir bereits kennen gelernt. Stähler und Tesch stellten nun fest, daß sich Tellur entgegen den Angaben von Brauner und von Köthner in HNO_3 klar lösen läßt, wenn man auf 6,5 bis 7 g Te 100 ccm Salpetersäure von der Dichte 1,20 in der Wärme einwirken läßt. Die Auflösung des Te erfolgte in einem besonderen Gefäße aus Jenaer Glas unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, die ein einwandfreies Arbeiten verbürgen. Nach dem Lösen des Te wurde die überschüssige Salpetersäure abdestilliert und sorgfältig aufgefangen, weil etwas TeO_2 hierbei mit hinübergerissen wird. Zur Feststellung der übergegangenen TeO_2-Menge wurde daher diese Salpetersäure in Platin im Vakuum eingedampft, der Rückstand durch Erhitzen auf 350° in TeO_2 übergeführt und gewogen. Das Tellurnitrat im ersten Gefäße wurde inzwischen ebenfalls bei 500° bis 600° in langsamem Luftstrome in TeO_2 verwandelt und durch Erhitzen auf 750° geschmolzen, wonach es schneeweiß aussah.

Es ergaben nun

A) Amerikanisches Tellur

		$Te : TeO_2 =$
4,46603 g Te	5,58683 g TeO_2	0,799385
6,19861 „ „	7,75415 „ „	0,799393
6,61465 „ „	8,27460 „ „	0,799392
5,76199 „ „	7,20817 „ „	0,799368
6,03396 „ „	7,54818 „ „	0,799393
	Mittel	0,799386
		Te = 127,510

B) Deutsches Tellur

6,91214	8,64677	0,799389
6,66175	8,33351	0,799393
5,87323	7,34707	0,799398
6,18154	7,73286	0,799386
6,04458	7,56145	0,799394
	Mittel	0,799392
		Te = 127,515

C) Ungarisches Tellur

6,90661	8,63959	0,799414
4,91463	6,14810	0,799374
5,41885	6,77876	0,799387
	Mittel	0,799387
		Te = 127,515

Die Wägungen sind auf den luftleeren Raum reduziert.

Bei dieser schönen Untersuchung können wir aber zwei Bedenken nicht unterdrücken. Wir haben wiederholt erwähnen müssen, daß geschmolzenes Tellurdioxyd Glas, Porzellan und selbst Platin anzugreifen vermag. Nun weist Stähler allerdings darauf hin, daß sein TeO_2 nach dem Umschmelzen rein weiß gewesen wäre. Aber das ist kein Beweis, daß das geschmolzene TeO_2 mit dem Glase nicht in Reaktion getreten ist. Das zweite Bedenken betrifft das Abdestillieren der Salpetersäure aus dem Glasapparate. Wie aus den Untersuchungen von Jul. Meyer und Jannek[114]) und von Baxter und

Grover[116]) hervorgeht, nimmt überdestillierende Salpetersäure nicht nur aus Glas, sondern selbst aus Platin kleine Substanzmengen mit. Nur aus Quarz läßt sie sich rein überdestillieren. Die geringen Substanzmengen, welche Stähler und Tesch in ihren Vorlagen gefunden und als Tellurnitrat angesprochen haben, können also auch aus dem Glase des ersten Apparates herrühren und aus Nitraten und Kieselsäure bestehen. Wie sie angeben, betrug das Gewicht dieses Rückstandes nur einige Bruchteile von Milligrammen. Die dadurch bedingte Unsicherheit ist natürlich sehr viel kleiner und dürfte höchstens in der zweiten Dezimalstelle des Atomgewichtes zur Geltung kommen.

Wir setzen daher **Te = 127,51.**

32. Schließlich müssen wir noch eine Untersuchung von Bruylants und Michielsen[120]) aus dem Jahre 1919 erwähnen, die ein ganz neues analytisches Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs verwenden, indem sie das Verhältnis Te:H im Tellurwasserstoff festzulegen versuchen. Das Ergebnis war wenig befriedigend. Abgesehen davon, daß infolge des sehr ungünstigen Gewichtsverhältnisses Te:H die Versuchsfehler recht beträchtlich sind, ist auch das Verfahren selbst nicht ganz einwandfrei.

Durch Elektrolyse einer Kathode von reinem Tellur in 15proz. Schwefelsäure bei —15⁰ bis —20⁰ wurden 7 bis 8 g TeH_2 gewonnen, die durch Abkühlung mittels festen CO_2 verfestigt und durch einmalige Destillation und dreimalige Sublimation von den begleitenden Spuren H_2S, H_2Se und SbH_3 gereinigt wurden. Der gereinigte Tellurwasserstoff schmolz zu einer schwach gelb gefärbten Flüssigkeit, die sich am Lichte leicht zersetzte. Mit diesem reinen Tellurwasserstoff wurden vier Glasröhren von 30 mm Durchmesser und 250 bis 300 ccm Inhalt beschickt, deren Gewicht bekannt war. Durch Erhitzen dieser Röhren im elektrischen Ofen auf 200⁰ bis 220⁰ zersetzte sich der TeH_2 unter Abscheidung eines Te-Spiegels, dessen Gewicht durch Zurückwägung der Röhre bestimmt wurde. Der entstandene Wasserstoff wurde über erhitztes CuO geleitet und zu Wasser verbrannt, dessen Gewicht durch Auffangen in reinem P_2O_5 bestimmt wurde. Von den vier Versuchen gelangen drei und ergaben folgende nicht auf den luftleeren Raum umgerechneten Gewichtsverhältnisse:

H_2Te	Te	H_2Te—Te	H_2O	H aus H_2O	O aus H_2O
1,95150	1,91895	0,03255	0,27096	0,03031	0,24065
0,79827	0,78501	0,01326	0,11078	0,01239	0,09839
0,49887	0,49072	0,00815	0,06945	0,00777	0,06168

Sehr bedenklich ist der große Unterschied im Gewichte des Wasserstoffs, das sich aus der Differenz H_2Te—Te und aus der gewogenen Menge Wasser ergibt. Diese Unterschiede betragen nicht weniger als 0,00224, 0,00087 und 0,000038 g. Die Verfasser führen diese Erscheinung darauf zurück, daß der Tellurwasserstoff nicht vollständig zersetzt war und daß ein kleiner Teil mit dem entstandenen Wasserstoff verbrannt wurde. Damit aber dürfte die Unbrauchbarkeit der vorliegenden Versuche erwiesen sein. Bruylants und Michielsen versuchen nun noch ihre Ergebnisse zu korrigieren, indem sie das Tellurgewicht um soviel vermehren, als dem Unterschiede der Wasserstoffgewichte entspricht. Eine derartige Korrektion ist natürlich äußerst unsicher und den endgültigen Zahlen, welche die Verfasser geben, kann keine Bedeutung beigelegt werden.

Te	O	Atomgew. des Te
1,92094	0,24062	127,73
0,78578	0,09838	127,79
0,49103	0,06167	127,4

Für unsere Atomgewichtsberechnungen kommen diese Zahlen wegen der überaus unsicheren Korrektionen nicht weiter in Betracht.

B. Volumetrische Bestimmungen.

Bei seinen bahnbrechenden Untersuchungen über das Tellur und über das Atomgewicht und die Stellung des Tellurs im natürlichen System der Elemente hatte Brauner auch versucht, unmittelbare volumetrische Bestimmmungsverfahren anzuwenden. Bis zum Jahre 1890 hatte es keine derartigen Analysenverfahren gegeben, weshalb Brauner [34, 38, 39]) verschiedene Reaktionen auf ihre Brauchbarkeit hin prüfte. Von den verschiedenen Wegen, auf denen eine titrimetrische Te-Bestimmung möglich ist, hat das Permanganatverfahren wiederholt mit kleinen Abänderungen zur Bestimmung des Atomgewichtes des Te gedient, obgleich es bedenkliche Fehlerquellen enthält, auf die bereits Brauner aufmerksam gemacht hat. Versetzt man nämlich eine Lösung von TeO_2 mit $KMnO_4$-Lösung, so tritt in saurer Lösung sofort, in alkalischer Lösung beim Ansäuern Ozonbildung auf. Da dieser Fehler aber bei gleichen Arbeitsbedingungen gleich groß bleibt, so kann man das volumetrische Permanganatverfahren wenigstens als Vergleichsverfahren verwenden Außerdem läßt sich durch gewisse Kunstgriffe der Fehler noch verkleinern.

1. Brauner[49]) hat im Jahre 1895 größere Mengen Tellur nach den früher von ihm benutzten Verfahren fraktioniert und er verglich die verschiedenen Fraktionen durch Titration des TeO_2 mit Permanganat, ohne jedoch übereinstimmende Ergebnisse erhalten zu können, weil noch Verunreinigungen vorhanden waren. Bei weiterer Reinigung der Mittelfraktionen lieferten die Titrationen Atomgewichte, die nur wenig voneinander abwichen und somit keinen Hinweis auf eine Zerlegung des Tellurs in verschiedene Bestandteile brachten. Für die endgültige Bewertung des Telluratomgewichtes kommen diese Zahlen aber wegen der Fehlerhaftigkeit des Verfahrens nicht in Frage.

Eine Untersuchung darüber, ob sich die Tellursäure für Atomgewichtsbestimmungen eignet, führte zu dem Ergebnis, daß sie sehr schwer genügend rein zu gewinnen ist und daß sie sich nicht gut für Präzisionsanalysen eignet, wie wir auch schon wiederholt hervorgehoben haben.

2. Ungefähr zur gleichen Zeit wie Brauner haben Gooch und Howland[45, 46]) das Atomgewicht des Te volumetrisch zu bestimmen gesucht. Auch sie titrierten TeO_2 mit $KMnO_4$. Um die von Brauner festgestellte Ozonbildung zu vermeiden, säuern sie so wenig wie möglich an. Die alkalische TeO_2-Lösung wurde mit überschüssiger $KMnO_4$-Lösung versetzt, worauf nach dem Verdünnen mit H_2SO_4 neutralisiert und ganz schwach angesäuert wurde. Nach gelindem Erwärmen wurde zur Zerstörung der ausgeschiedenen höheren Manganoxyde mit überschüssiger Oxalsäure versetzt und dann mit $KMnO_4$-Lösung zurücktitriert. Es verbrauchten

		$TeO_2 : O_2 =$
0,1200 g TeO_2	0,01202 g O_2	10,017
0,0783 „ „	0,00785 „ „	10,026
0,0931 „ „	0,00940 „ „	10,097
0,1100 „ „	0,01119 „ „	10,149
0,0904 „ „	0,00909 „ „	10,055
0,1065 „ „	0,01078 „ „	10,122
	Mittel	10,077.

Die Abweichungen der einzelnen Versuche unter sich gehen bis zu 1,3 Proz., was bei den angewendeten minimalen Mengen nicht weiter verwunderlich ist. Da außerdem die zur Auswertung des Te-Atomgewichtes erforderlichen Zahlen und Einzelheiten nicht angegeben sind, können wir es nicht ausrechnen.

Bei der nächsten Versuchsreihe wurde die alkalische TeO_2-Lösung zuerst mit verdünnter H_2SO_4 neutralisiert, noch 1 ccm der Säure hinzugeben und die Oxydation wie vorhin durchgeführt. Sie verlief jetzt also in saurer anstatt wie vorher in alkalischer Lösung. Es verbrauchten

		$TeO_2 : O_2 =$
0,0910 g TeO_2	0,00915 g O_2	10,055
0,0910 „ „	0,00910 „ „	10,000
0,0911 „ „	0,00924 „ „	10,143
0,0913 „ „	0,00915 „ „	10,022
0,0912 „ „	0,00915 „ „	10,033
0,0914 „ „	0,00923 „ „	10,098
	Mittel	10,058

Hier beträgt die größte Abweichung zwischen den einzelnen Versuchen 1,2 Proz., so daß sie für die Auswertung des Telluratomgewichtes auch nicht in Frage kommen.

Gooch und Howland glauben übrigens, daß bei ihren Versuchen keine Brauner-Korrektion für anderweitig verbrauchten Sauerstoff erforderlich ist.

3. Bei seinen Untersuchungen über das Tellur hat Heberlein das Atomgewicht dieses Elementes im Jahre 1898 auch volumetrisch bestimmen wollen, und zwar nach einem Verfahren von Gooch[53, 56]). Er brachte Tellursäure, die nach Staudenmaier dargestellt und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet worden war, in eine Bunsensche Retorte für MnO_2-Bestimmung und kochte sie hier mit konzentrierter Salzsäure, so daß das Chlor überging und in einer Vorlage mit KJ aufgefangen werden konnte. Das ausgeschiedene J wurde gegen Thiosulfatlösung titriert, die nach verschiedenen Verfahren genau auf 0,1 n. eingestellt worden war. Es verbrauchten

		g H_6TeO_6 : ccm 0,1 n. Th.
0,22911 g H_6TeO_6	20,00 ccm 9,1 n. Thiosulfat	0,0114555
0,5736 „ „	50,02 „ „	0,011470
0,4038 „ „	35,21 „ „	0,011471
0,4393 „ „	38,30 „ „	0,011470
0,32331 „ „	28,22 „ „	0,011457
	Mittel	0,0114647

Die größte Abweichung der Versuche untereinander beträgt 0,15 Proz. Abgesehen von dem schon wiederholt bemängelten Feuchtigkeitsgehalt der

Tellursäure besitzt das Verfahren als solches erhebliche Mängel, wie z. B. die Flüchtigkeit des $TeCl_4$ bei der Chlordestillation. Es berechnet sich mit H = 1,008, Na = 22,997 und S = 32,063 **Te = 127,2.**

4. Gooch und Howland hatten bei ihrer volumetrischen Bestimmung des Te auch versucht, die Tellursäure mit Bromwasserstoff zu destillieren, wodurch Brom übergetrieben wird, welches dann in einer KJ-Vorlage Jod ausscheidet, das sich gegen Thiosulfat titrieren läßt. Köthner[65]), der 1901 dieses Verfahren versuchte, verbrauchte auf

		g H_6TeO_6 : ccm 0,1 n. Th.
2,28269 g H_6TeO_6	197,81 ccm 0,1 n. Thiosulfat	0,0115398
2,28215 „ „	197,01 „ „	0,0115254

Die beiden Verhältniszahlen weichen um 0,14 Proz. voneinander ab. Ebenso wie das Verfahren von Gooch und Howland ist auch dieses infolge der Flüchtigkeit des Halogentellurids mit den Wasserdämpfen fehlerhaft und die beiden sich ergebenden Atomgewichte 129,2 und 129,5 sind für uns wertlos. Den Nachweis des mit den Wasserdämpfen übergehenden Tellurs glaubt Köthner physiologisch führen zu können und er schließt: „Sicher ist, daß diese Methode, welche für eine annähernde Bestimmung ganz brauchbare Resultate liefert, für die Ermittelung des Atomgewichtes nicht verwertbar ist."

5. Brauners Verfahren der Titration des Tellurdioxyds mit Permanganat wurde im Jahre 1910 von Marckwald und Foizik[101]) wieder aufgenommen und zu einer Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs verwertet. Als Ausgangsmaterial diente TeO_2 das die beiden Forscher durch Glühen ihrer sehr reinen, oben schon näher beschriebenen Orthotellursäure erhalten hatten. Die sich aus den Gewichtsverlusten beim Übergange von H_6TeO_6 in TeO_2 ergebenden Atomgewichte sind bereits erörtert worden. Sie waren zwar etwas höher als das Atomgewicht des Jods, aber immerhin auffallend klein gegenüber den zuverlässigsten Atomgewichten des Tellurs. Marckwald und Foizik stellten ihre Maßflüssigkeiten nach dem Vorgange von Meineke[40]) (vgl. Atomgewicht des Chroms, dieses Handbuch, Bd. IV 1. 2. S.) auf Kaliumbijodat ein. Der Einstellungsfehler war bei den Lösungen kleiner als 1 : 1000 Die Permangantlösung wurde gegen Elektrolyteisen eingestellt, das sich reiner als Sörensens Natriumoxalat erwies. In den folgenden Tabellen sind die Konzentrationen der Lösungen auf 0,1 n. umgerechnet worden. Das Tellurdioxyd wurde zuerst nach Brauner in alkalischer Lösung mit $KMnO_4$ oxydiert. Es verbrauchten dabei

		g TeO_2 : ccm 0,1 n. =
0,2458 g TeO_2	30,78 ccm 0,1 n. $KMnO_4$	0,0079857
0,2460 „ „	30,83 „ „	0,0079792
0,2402 „ „	30,05 „ „	0.0079860
	Mittel	0,00798364

Te = 127,7.

Dann wurde das von Gooch und Howland etwas abgeänderte Verfahren versucht, bei der die alkalische Lösung des TeO_2 zuerst mit H_2SO_4 schwach angesäuert und dann mit $KMnO_4$ oxydiert wurde. Wahrscheinlich findet in der sauren Lösung eine geringe Sauerstoffbildung durch Einwirkung der Schwefelsäure auf die höheren Manganoxyde statt, wie sie, offenbar irrtümlich, Brauner auch bei seinem Verfahren vermutete.

0,2456 g TeO_2	30,83 ccm 0,1 n. $KMnO_4$	0,0079662
0,2403 „ „	30,16 „ „	0,0079675
0,2403 „ „	36,14 „ „	0,0079728
	Mittel	0,00796884

Te = 127,4.

Um bei Brauners Verfahren die Nebenreaktion auszuschließen, haben Marckwald und Foizik nach der Oxydation in alkalischer Lösung Natriumoxalat hinzugefügt und dann erst angesäuert und zurücktitriert. So verbrauchten

		g TeO_2 : ccm 0,1 n.
9,2456 g TeO_2	30,72 ccm 0,1 n. $KMnO_4$	0,0079948
0,2453 „ „	30,72 „ „	0,0079850
0,2461 „ „	30,86 „ „	0,0079747
0,2460 „ „	30,87 „ „	0,0079689
0,2460 „ „	30,85 „ „	0,0079740
0,2403 „ „	30,06 „ „	0,0079940
0,2320 „ „	29,11 „ „	0,0079697
	Mittel	0,00798018

Te = 127,6.

Marckwald und Foizik haben dann das Verfahren von Norris und Fay[57]) in den Kreis ihrer Untersuchungen gezogen. Diese hatten die Braunersche Titration dahin abgeändert, daß sie die alkalische TeO_2-Lösung nach der Oxydation mit $KMnO_4$ und KJ versetzten; beim Ansäuern mit H_2SO_4 wird durch das überschüssige Permanganat und die Manganoxyde Jod ausgeschieden, das mit Thiosulfat zurücktitriert werden kann. Um die Einwirkung des KJ auf die Tellursäure zu verhüten, wurde bei Eiskühlung gearbeitet. Ebenso wie die von den Verfassern neu berechneten Ergebnisse von Norris und Fay[57]) schwanken auch diejenigen von Marckwald und Foizik nach diesem Verfahren sehr stark und unregelmäßig. Es treten Abweichungen bis zu einer Einheit auf, sodaß wir diese Titrationen wohl übergehen können.

Eine wesentliche Verbesserung des Verfahrens erreichen Marckwald und Foizik dadurch, daß sie die Lösung nach dem Ansäuern noch mit Natriumazetat versetzen und so die freie Jodwasserstoffsäure binden. Außerdem wird wieder mit Eis gekühlt, sodaß jede Jodabscheidung infolge der Einwirkung von HJ auf H_6TeO_6 verhindert wird. Es wurde also zu der alkalischen TeO_2-Lösung 0,2-n $KMnO_4$-Lösung im Überschuß gegeben, 3 g KJ hinzugefügt, mit 10 ccm 20proz. H_2SO_4 angesäuert, sofort 50 ccm 10proz. Na-Azetatlösung zugegeben, mit eiskaltem Wasser auf 400 ccm verdünnt und das freie J mit 0,1 n. Thiosulfat zurücktitriert.

Es verbrauchten

A. ohne Eiskühlung

		g TeO_2 : ccm 0,1 n.	
0,2451 g TeO_2	30,60 ccm 0,1 n. Thiosulfat	0,0080100	Te = 128,2
0,2452 „ „	30,69 „ „	0,0079896	Te = 127,8

Beide Werte sind für uns unbrauchbar.

B. mit Eiskühlung

0,2446 g TeO_2	30,71 ccm 0,1 n Thiosulfat	0,0079648
0,2452 „ „	30,73 „ „	0,0079792
0,2452 „ „	30,72 „ „	0,0079818
0,2449 „ „	30,70 „ „	0,0079772
0,2444 „ „	30,66 „ „	0,0079897
0,3689 „ „	46,21 „ „	0,0079831
0,3688 „ „	46,21 „ „	0,0079810
0,3688 „ „	46,18 „ „	0,0079861
	Mittel	0,00798036

Te = 127,6.

Die größte Abweichung der Versuche in dieser Reihe beträgt nicht weniger als 0,2 Proz., ein schlechtes Zeichen für die Genauigkeit dieser Verfahren.

Marckwald und Foizik weisen zum Schluß noch auf ein Verfahren von Gooch und Peters[60]) hin, das sie aber mit Recht nicht für genügend fehlerfrei halten. Von ihren eigenen Bestimmungen halten sie nur die beiden nach Brauner ausgeführten Bestimmungsreihen mit den Werten 127,7 und 127,6, sowie die letzte Tabelle mit Eiskühlung für genügend fehlerfrei.

Zweifellos deuten die volumetrischen Ergebnisse der Untersuchung von Marckwald und Foizik darauf hin, daß das Atomgewicht des Te zwischen 127 und 128 liegt. Infolge der an den verschiedenen Verfahren haftenden Versuchsfehler aber ist die erste Dezimalstelle schon recht unsicher. Wir können daher als Gesamtergebnis nur setzen **Te = 127,6.**

Noch unsicherer und für die Bestimmung des Atomgewichtes von Tellur nicht verwertbar sind die titrimetischen Ergebnisse einer Untersuchung von P. Bruylants und G. Desmet[118a]), die ebenfalls TeO_2 wie Marckwald und Foizik mit $KMnO_4$ titrierten. In einer wenig übereinstimmenden Versuchsreihe von 12 Titrationen erhielten sie den Mittelwert 127,8, in einer zweiten Reihe von 9 Titrationen den Mittelwert 129,65. Diese Untersuchung sei nur der Vollständigkeit wegen erwähnt. Sie hat wohl nur als Vorarbeit für die späteren Untersuchungen Bruylants und seiner Mitarbeiter gedient.

C. Gasometrische Bestimmungen.

1. Im Jahre 1900 hat Ernyei[61]) die Dampfdichte des Tellurwasserstoffes bestimmt, den er durch Elektrolyse von Te in 50proz. Schwefelsäure gewonnen hatte. Der Tellurwasserstoff wurde durch Abkühlung mit festem Kohlendioxyd verfestigt, während der Wasserstoff entweichen konnte. Bei -54^0 schmilzt H_2Te zu einer grünlichgelben Flüssigkeit, deren Siedepunkt dicht bei 0^0 liegen dürfte. Die Dampfdichtebestimmung wurde nach Dumas vorgenommen. Da sich H_2Te aber schon bei 0^0 etwas zersetzt, so liegt hierin und außerdem in der nichtberücksichtigten Abweichung des Tellurwasserstoffes von den idealen Gasgesetzen ein sehr erheblicher Fehler, dessen Größe vorläufig noch gar nicht in Rechnung gestellt werden kann. Zu genauen Atomgewichtsbestimmungen ist das Verfahren daher nicht geeignet. Für die Dampfdichte des H_2Te, auf H_2 bezogen, fand Ernyei die beiden Werte 130,96 und 129,44.

Übersicht.

Autor	Jahr	Verhältnis	Te =
Berzelius	1812	$Te : TeO_2$	129
		$PbTeO_3 : PbSO_4$	134
	1833	$Te : TeO_2$	128,3
v. Hauer	1858	$K_2TeBr_6 : AgBr$	127,8
Dumas	1859	?	129
Wills	1879	$Te : TeO_2$	128,4
		$Te : TeO_2$	128,2
		$K_2TeBr_6 : AgBr$	127,1
Brauner	1883	$Te : TeO_2$	125,7
	1889	$TeO_2 : Te$	127,5
		$TeBr_4 : Ag$	127,65
Staudenmaier	1895	$H_6TeO_6 : TeO_2$	127,2
		$H_6TeO_6 : Te$	127,3
		$TeO_2 : Te$	127,6
Chikashigé	1896	$TeBr_4 : Ag$	127,61
Metzner	1898	$Te : 2TeO_2 \cdot SO_3$	127,9
			128,1
Heberlein	1898	$H_6TeO_6 : TeO_2$	126,7
		$TeO_2 : Te$	127,0
		$H_6TeO_6 : O_2$	127,2
Norris, Fay	1898	$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2$	126,8
und Edgerly			127,2
Steiner	1901	$C_{12}H_{10}Te : CO_2$	126
Pellini	1901	$Te : TeO_2$	127,8
			127,7
		$TeO_2 : Te$	127,6
Köthner	1901	$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2$	127,5
Gutbier	1901	$H_6TeO_6 : H_2O$	127,3—127,6
		$H_6TeO_6 : Te$	127,0—127,8
		$TeO_2 : Te$	127,5—127,7
Scott	1902	$C_3H_9TeJ : AgJ$	127,6
		$C_3H_9TeBr : Ag$	127,7
Gutbier	1905	$TeO_2 : Te$	127,62
		$TeO_2 : Te$	127,62
Gallo	1905	$Te : Ag$	127,0—127,8
Norris	1906	$2TeO_2 \cdot HNO^3 : TeO_2$	127,5
Baker und Bennet	1907	$TeO_2 : SO_2$	127,6
Marckwald	1907	$H_6TeO_6 : TeO_2$	126,9
Lenher	1909	$K_2TeBr_6 : KCl$	127,5—127,6
Marckwald und Foizik	1910	$H_6TeO_6 : TeO_2$	127,0
		$TeO_2 : O_2$	127,6
Flint	1910	$2TeO_2 \cdot HNO_3 : TeO_2$	127,5
Harcourt und Baker	1911	$Te : Br$	127,53
Pellini	1912	?	127,7
Dudley und Bowers	1913	$Te : TeBr_4$	127,5
Stähler und Tesch	1916	$Te : TeO_2$	127,51

Zusammenfassung.

Das endgültige Ergebnis der zahlreichen Untersuchungen über das Atomgewicht des Tellurs ist nicht sehr befriedigend. Zwar steht jetzt wohl zweifellos fest, daß dem sorgfältig gereinigten Tellur kein wesensfremder Stoff beigemengt ist und daß es sich nur um ein Isotopengemisch handeln kann. Überraschend aber auf den ersten Anblick ist es, daß die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes des Tellurs trotz der überaus großen Arbeit und Mühe, die darauf verwendet worden ist, so sehr zu wünschen übrig läßt. Von den vielen Zahlen der zahlreichen Forscher auf diesem Gebiete kommen für die endgültige Auswertung nur 5 in Betracht:

Brauner	127,65	Harcourt und Baker	127,53
Chikashigé	127,61	Stähler und Tesch	127,51
Gutbier	127,62		

Aber auch die Bedeutung dieser 5 Werte ist noch verschieden. Die Braunersche Zahl 127,65 hatten wir als oberen Grenzwert erkannt, und dasselbe gilt für den Befund Chikashigés, der ja nach dem Braunerschen Verfahren gearbeitet hatte. Auch Gutbiers Wert, der übereinstimmend nach zwei verschiedenen Verfahren erhalten worden war, ist mindestens in dem einen Falle wegen der unzureichenden Trocknung des Te bei 105^0 zu hoch. Das Ergebnis dieser drei Forscher macht es also sehr wahrscheinlich, daß das Atomgewicht des Tellurs unterhalb 127,60 liegt.

Auch der von Harcourt und Baker gefundene Wert ist vielleicht noch etwas zu hoch. Denn es ist zweifelhaft, ob das synthetisch gewonnene $TeBr_4$ durch Erwärmen auf 50^0 im Stickstoffstrom quantitativ von den letzten Spuren freien, anhaftenden Broms befreit werden kann. Ist das aber nicht der Fall, so muß das auf Grund dieses Verfahrens berechnete Atomgewicht etwas zu hoch ausfallen.

So nähern wir uns mehr und mehr dem Werte 127,51 von Stähler und Tesch, der aber auch in der zweiten Dezimale nach dem Komma nicht ganz sicher ist, wir wir oben gesehen haben.

Wir kommen also zu dem Schluß, daß das Atomgewicht des Tellurs bis auf die Zahl 127,5 sicher bestimmt ist, daß die zweite Dezimale kleiner als 3 ist, und daß wir sie mit einer Unsicherheit von einigen Stellen zu 1 annehmen können

Te = 127,51.

In der letzten internationalen, sowie in der Deutschen praktischen Atomgewichtstabelle von 1927 ist Te = 127,5 gesetzt. Indessen gibt diese Zahl eine zu geringe, den tatsächlichen Verhältnissen nicht entsprechende Genauigkeit an.

Literatur.

1) J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **6**, 311 (1812).
2) J. J. Berzelius, Kgl. Vet. Akad. Handl. **1813**, 175.
3) J. J. Berzelius, Schweigg. Journ. **22**, 74 (1818).
4) P. L. Dulong und T. A. Petit, Ann. chim. phys. **10**, 395 (1819).
5) J. J. Berzelius, Versuch über die Theorie der chem. Proportionen, deutsch K. Blöde, (1820), Seite 142.
6) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 1 (1826).
7) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 24 (1826).
8) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **9**, 623 (1827).

9) J. W. Döbereiner, Pogg. Ann. **15**, 301 (1829).
10) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **28**, 395 (1833).
11) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. **32**, 14 (1834).
12) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chemie, V. Aufl., Bd. 2, S. 236; Bd. 3, S. 1205 (1845).
13) K. v. Hauer, Sitz. Ber. Wien. Akad. **25**, 135 (1857).
14) K. v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **73**, 98 (1858).
15) J. Dumas, Ann. chim. phys. (3) **15**, 129 (1859).
16) J. Dumas, Lieb. Ann. **113**, 32 (1860).
17) L. Meyer, Lieb. Ann. Suppl. **7**, 354 (1870).
18) D. Mendelejew, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 133 (1872).
19) Munroe, Amer. Journ. Science **1872**, Mai.
20) J. Cooke, Proc. Amer. Acad. **12**, 129 (1876).
21) W. L. Wills, Journ. Chem. Soc. **37**, 704 (1879).
22) B. Brauner, Journ. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **1883**, I, 433; Refer. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 3055.
23) J. C. Marignac, Arch. Scienc. Phys. Nat. (3) **10**, 5; Oeuvres Complètes II, 713 (1883).
24) Divers und Shimidzu, Chem. News **48**, 204 (1883).
25) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **43**, 123 (1885).
26) Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2488 (1887).
27) Br. Baker, Phil. Trans. **179**, 571 (1888).
28) B. Brauner, Wien. Monatsh. **10**, 411 (1889).
29) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. **55**, 382 (1889).
30) B. Brauner, Chem. News **59**, 295 (1889).
31) Mendelejew, Journ. Chem. Soc. **55**, 649 (1889).
32) A. Grünwald, Wien. Monatsh. **10**, 829 (1889).
33) B. Brauner, Zeitschr. phys. Chem. **4**, 344 (1889).
34) B. Brauner, Wien. Monatsh. **11**, 526 (1890).
35) W. Muthmann, Zeitsch. Krist. **17**, 336, 356 (1890).
36) J. W. Retgers, Zeitschr. phys. Chem. **8**, 73 (1891).
37) W. Muthmann, Zeitschr. phys. Chem. **8**, 396 (1891).
38) B. Brauner, Wien. Monatsh. **12**, 29 (1891).
39) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. **59**, 58 (1891).
40) C. Meineke, Lieb. Ann. **261**, 339 (1891).
41) J. W. Retgers, Zeitschr. phys. Chem. **9**, 399 (1892).
42) F. A. Gooch und Danner, Amer. Journ. Sci. **44**, 301 (1892).
43) W. Muthmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1008 (1893).
44) J. W. Retgers, Zeitschr. phys. Chem. **12**, 590 (1893).
45) F. A. Gooch und J. Howland, Zeitschr. anorg. Chem. **7**, 132 (1894).
46) F. A. Gooch und J. Howland, Amer. Journ. Sci. **58**, 375 (1894).
47) Th. W. Richards, Zeitschr. anorg. Chem. **8**, 253 (1895).
48) J. W. Retgers, Zeitschr. phys. Chem. **16**, 644, 650 (1895).
49) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. **67**, 549 (1895).
50) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **120**. 361 (1895).
51) L. Staudenmaier, Zeitschr. anorg. Chem. **10**, 189 (1895).
52) B. Brauner, Chem. News **71**, 196 (1895).
53) F. A. Gooch, Zeitschr. anorgan. Chem. **10**, 248, 253, 256 (1895).
54) J. W. Retgers, Zeitschr. anorg. Chem. **12**, 98, 116 (1896).
55) M. Chikashigé, Journ. Chem. Soc. **69**, 881 (1896).
56) F. A. Gooch, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 169 (1897).
57) J. F. Norris und H. Fay, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 278 (1898).
58) R. Metzner, Compt. rend. **126**, 1716 (1898).
59) K. B. Heberlein, Dissertat. Basel 1898.
60) F. A. Gooch und Peters, Zeitschr. anorg. Chem. **21**, 407 (1899).
61) E. Ernyei, Zeitschr. anorg. Chem. **25**, 313 (1900).
62) J. F. Norris, H. Fay und D. W. Edgerly, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 105 (1900).
63) Th. W. Richards, Collins und Heimrod, Zeitschr. phys. Chem. **32**, 32 (1900).

64) J. F. Norris und Mommers, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 486 (1901).
65) P. Köthner, Lieb. Ann. **319**, 1 (1901).
66) O. Steiner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 570 (1901).
67) G. Pellini, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3807 (1901).
68) J. F. Norris und Kingman, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 318 (1901).
69) F. Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2208 (1901).
70) A. Gutbier, Lieb. Ann. **320**, 52 (1902).
71) A. Gutbier, Studien über Tellur, Leipzig 1902.
72) W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2285, 4239 (1902).
73) G. Pellini, Gaz. chim. ital. **32**,, I, 131 (1902).
74) A. Scott, Proc. Chem. Soc. **18**, 112 (1902).
75) G. W. A. Kahlbaum, K. Roth und Ph. Siedler, Zeitschr. anorgan. Chem. **29**, 288 (1902).
76) B. Brauner, Zeitschr. anorgan. Chem. **31**, 374 (1902).
76a) W. E. Ringer, Zeitschr. anorgan. Chem. **32**, 183 (1902).
77) W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 2662 (1903).
78) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **33**, II, 35 (1903).
79) K. Seubert, Zeitschr. anorgan. Chem. **33**, 246 (1903).
80) P. Köthner, Zeitschr. anorgan. Chem. **34**, 403 (1903).
81) K. Seubert, Zeitschr. anorgan. Chem. **35**, 205 (1903).
82) P. Groth, Einleitung in die chem. Kristallographie: Isomorphie, S. 14 (1904).
83) Th. W. Richards und R. C. Wells, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 235 (1904).
84) G. Gallo, Gazz. chim. ital. **35**, II, 245; Rendiconti Acc. Linc. Rom. (5) **14**, 23, 104 (1905).
85) A. Gutbier, Lieb. Ann. **342**, 266 (1905).
86) J. F. Norris, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1675 (1906).
87) A. Gutbier, Sitz.-Ber. Mediz. Phys. Soz. Erlangen **37**, 270 (1906).
88) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **36**, II, 455, 465, 469 (1906).
89) Br. Baker und A. H. Bennett, Journ. Chem. Soc. **91**, 1849 (1907).
90) W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4730 (1907).
91) v. Wartenberg, Zeitschr. anorgan. Chem. **56**, 327 (1907).
92) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 737, 741 (1908).
93) W. Bettel, Chem. News **97**, 169 (1908).
94) Br. Baker, Chem. News **97**, 209 (1908).
95) V. Lenher, Chem. News **98**, 27 (1908).
96) Ph. Guye und Tsakalotos, Journ. chim. phys. **7**, 215 (1909).
97) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 20 (1909).
98) Ph. E. Browning und R. F. Flint, Zeitschr. anorgan. Chem. **64**, 112 (1909).
99) Ph. E. Browning und R. F. Flint, Amer. Journ. Sci. (4) **28**, 347 (1909).
100) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **40**, I, 380; II, 37 (1910).
101) W. Marckwald und A. Foizik, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1710 (1910).
102) R. Flint, Zeitschr. anorg. Chem. **68**, 251 (1910).
103) Jul. Meyer, Allotropie der chem. Elemente, Stuttgart (1910).
104) A. G. V. Harcourt und H. Br. Baker, Journ. Chem. Soc. **99**, 1311 (1911).
105) Br. Baker, Journ. Chem. Soc. **99**, 507 (1911).
105a) M. Chikashigé, Zeitschr. anorgan. Chem. **72**, 109 (1911).
106) G. Pellini, Rendiconti Acc. Lincei Rom. (5) **21**, 218 (1912).
107) R. Flint, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1325 (1912).
108) W. C. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1669 (1912).
109) H. L. Wells, Amer. Journ. Sci. (4) **33**, 103 (1912).
110) L. Dudley und E. V. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 995 (1912).
111) F. M. Jaeger, Zeitschr. anorg. Chem. **75**, 241 (1912).
112) H. G. J. Moseley, Phil. Mag. (6) **26**, 1024 (1913).
113) L. Dudley und P. C. Bowers, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 875 (1913).
114) Jul. Meyer und J. Jannek, Zeitschr. anorgan. Chem. **83**, 51 (1913).
115) H. S. Uhler und R. N. Patterson, Amer. Journ. Sci. (4) **36**, 135 (1913).
116) Gr. P. Baxter und Fr. L. Grover, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 1089 (1914).

117) G. Pellini, Über das Atomgewicht des Tellurs und seine Beziehungen zu den Gruppenhomologen, Stuttgart 1914.
118) L. M. Dennis und R. P. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 882 (1914).
118a) P. Bruylants und G. Desmet, Bull. Soc. chim. Belge **28**, 264 (1914).
119) A. Stähler und Br. Tesch, Zeitschr. anorgan. Chem. **98**, 1 (1916).
120) P. Bruylants und J. Michielsen, Bull. Acad. royal. Belg. **1919**, 119.
121) E. Kohlweiler, Zeitschr. physik. Chem. **95**, 95 (1920).
122) P. Maier, Zeitschr. Kristallographie **55**, 56 (1921).
123) Jul. Meyer und V. Stateczny, Zeitschr. anorgan. Chem. **122**, 1 (1922).
124) F. W. Aston, Nature **114**, 717 (1924); Phil. Mag. (6) **49**, 1191 (1925).
125) F. W. Aston, Phil. Mag. (6) **42**, 140 (1921).

Abgeschlossen im Februar 1927.

Julius Meyer.

Tellur.

Geschichtliches. Bereits von den Mineralogen und Hüttenleuten des 18. Jahrhunderts wurde ein in Siebenbürgen vorkommendes aurum paradoxum und metallum problematicum beschrieben, das sie aber nicht näher untersuchten. Erst Fr. J. Müller von Reichenstein[1], der an der Spitze des gesamten Berg-, Hütten- und Salinenwesens von Siebenbürgen stand, nahm 1782 auf Grund seiner Untersuchungen in dortigen Mineralien ein eigentümliches Metall an, das in seinem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Antimon und dem Wismut zeigte. Da er aber zu seinen Beobachtungen wenig Vertrauen hatte, so schickte er eine Probe des Erzes an Torbern Bergman zur näheren Untersuchung. Bergman stellte 1783 fest, daß das darin enthaltene Metall vom Antimon verschieden sei, ohne jejedoch seine Eigenschaften genauer zu bestimmen. 1789 entdeckte Kitaibel offenbar selbständig[340] das neue Metall in den siebenbürgischen Erzen. Sichergestellt wurde die Beobachtung Müllers von Reichenstein erst im Jahre 1798 durch Klaproth[2] in Berlin, der ebenfalls mit den merkwürdigen Erzen versehen worden war. Klaproth[3] stellte das Metall aus den Erzen her, bestimmte seine charakteristischen Eigenschaften und gab ihm den Namen Tellurium. Er stellte ferner die Anwesenheit des Tellurs in verschiedenen siebenbürgischen Mineralien, vor allem in Golderzen fest. Im Jahre 1810 wurde der Tellurwasserstoff von Davy[5, 6, 7] entdeckt, als er verdünnte Kalilauge unter Anwendung einer Tellurkathode elektrolysierte, ein Versuch, der auch schon von Ritter angestellt worden war. Dieser[4] hatte so ein tellurwasserstoffhaltiges Wasser und daraus durch Oxydation mit Luft feinverteiltes Tellur erhalten, das er aber als einen besonderen Tellurwasserstoff betrachtete. Neben Klaproth verdanken wir die Kenntnis der Eigenschaften des Tellurs und seiner Verbindungen vor allem Berzelius[8, 9, 10, 11, 12, 20, 22], der von Wehrle in Schemnitz mit größeren Mengen dieses seltenen Elementes versehen worden war. Die organischen Verbindungen des Tellurs sind zuerst von Wöhler[13, 30] und seinen Schülern bearbeitet worden. Im Jahre 1868 stellte Lothar Meyer[54a], 1869 Mendelejew[56] in den ersten Tafeln des natürlichen Systems der Elemente das Tellur zwischen Antimon und Jod, obwohl es damit aus der Reihe der regelmäßig steigenden Atomgewichte heraustritt. Die von Mendelejew und von Brauner[122] aufgeworfene Frage nach der Einheitlichkeit des Tellurs ist bereits beim Atomgewichte des Tellurs (S. 797) behandelt worden.

Vorkommen. Tellur wird nur an wenigen Orten der Erde und auch da nur in spärlichen Mengen angetroffen. Die ältesten Fundorte liegen in Siebenbürgen, wo das Tellur als Begleiter der Golderze auftritt. Später hat sich Tellur auf der Insel Vulcano[151], in Colorado[142], Californien, am Ontario, Mexiko, Chile, Bolivia, am Altai, und in Westaustralien gezeigt. Es tritt selten

in gediegenem, wenig verunreinigtem Zustande, meistens in Form von Verbindungen auf, die den Sulfiden und Seleniden entsprechen. Wenig bekannt sind natürlich vorkommende Tellurite und Tellurate. In geringen Mengen begleitet das Tellur die ihm nahe verwandten Elemente Schwefel und Selen sowohl im gediegenen Zustande als auch in Form von Verbindungen. Daher findet man es gelegentlich im Flugstaub gerösteter Sulfide[89]) und im Bleikammerschlamm[92]). Aus den Erzen geht es häufig in die daraus gewonnenen Metalle über. So waren amerikanische Silberbarren, die durch ihre Sprödigkeit und Rissigkeit auffielen, schwach tellurhaltig[185]). Ebenso enthielt amerikanisches Rohkupfer[99, 150]) etwas Tellur, das sich dann bei der elektrolytischen Raffination im Kupferschlamm wiederfand. Beachtenswert ist, daß auch gediegenes Wismut gelegentlich tellurhaltig ist[42, 51, 95, 221]) und daß die hieraus gewonnenen Wismutpräparate infolge ihres geringen Tellurgehaltes nach der Einführung in den menschlichen Organismus die Veranlassung zu knoblauchartigem Geruch der ausgeatmeten Luft waren[81, 85, 102, 106]).

Das gediegene Tellur, das wahrscheinlich durch Zersetzung unbeständiger Telluride entstanden und daher immer von anderen Stoffen durchsetzt ist, besitzt die Härte 2 und die Dichte 6,1 bis 6,3[245]). Es kristallisiert hexagonal-rhomboedrisch. Im Selentellur finden sich neben Te bis zu 30 Proz. Se.

In Form des Tellurdioxyds tritt das Element als Tellurit oder Tellurocker TeO_2 auf. Zu den Telluriten gehören der Durdenit $Fe_2(TeO_3)_3 \cdot 4H_2O$ und der Emmonsit, ein Ferritellurit von noch unbestimmter Zusammensetzung. Das sogenannte Ferrotellurit ist vielleicht ein Tellurat. Die Zusammensetzung des Magnolits Hg_2TeO_4, Mercurotellurat, ist insofern ungewöhnlich, als Tellursäure oxydierend und Mercurosalze reduzierend wirken. Ein basisches Wismuttellurat ist der Montanit $[Bi(OH)_2]_2TeO_4$.

Zahlreicher sind die Telluride, die den Blenden und Glanzen an die Seite zu stellen sind. Zu den einfachen Telluriden gehören der Altait PbTe (Dichte 8 16), der Hessit (Tellursilberglanz) Ag_2Te, regulär (Dichte 8,3 bis 8,9), der Coloradoit HgTe, regulär-tedraedisch (Dichte 8,6), der Melonit[177]) Ni_2Te_3, der Calaverit $AuTe_2$, der Richardit $Cu_4Te_3 = 2CuTe \cdot Cu_2Te$. In diesen Mineralien können die Metalle teilweise durch verwandte Elemente vertreten sein; dann erhält man den Muthmannit (Au, Ag) Te, den Krennerit (Au, Ag) Te_2, den Petzit $(Au, Ag)_2Te$[384]), den Sylvanit $AuAgTe_4$. Ganz entsprechend kann das Tellur auch teilweise durch S, Se, As oder Sb vertreten sein, wie z. B. im Tellurwismutglanz Bi_2Te_3, im Tetradymit Bi_2Te_2S, dem ähnlichen Grünlingit[159]), im Joseit $Bi_3Te(S, Se)$, im Pilsenit $Bi_3Te_2 \cdot (Ag, Bi, Te)$, im Wehrlit Bi_3Te_2. Der Coolgardit soll ein Gemisch von Coloradoit, Petzit, Calaverit und Sylvanit sein. Der Kalgoorlit setzt sich aus Tellur, Petzit und Coloradoit zusammen. Gelberz ist ein antimonhaltiges Tellurid von Au, Ag und Pb, ehenso wie der Müllerin und das Weißtellur. Das Tellur ist in seinen Mineralien häufig durch Schwefel ersetzt oder vertritt diesen in Sulfiden. Hierher gehören z. B. das Arsenotellurid $2TeS_2 \cdot As_2S_3$[67]), der Henryit, ein Gemenge aus Altait und Pyrit, der wichtige Nagyagit oder das Blättererz $Au_2Sb_2Pb_{10}Te_6S_{15}$, dem Boldirew[366]) die empirische Formel $(Pb, Au)(S, Te, Sb)_{1-2}$ zuerteilt, der Tapalpit $BiAg_3(TeS)_3$. Von Interesse ist schließlich der Tellurschwefel aus Japan, der nach Divers[98]) 99 76 Proz. S, 0,17 Proz. Te, 0,06 Proz. Se und 0,01 Proz. As enthält und durch seine rote Farbe ausgezeichnet ist. Eine Besprechung

des Vorkommens und der Eigenschaften von natürlich vorkommenden Telluriden bringt Rickard[362]).

Gewinnung. Um elementares Tellur zu gewinnen[132]), werden sowohl die Tellurerze als auch andere tellurhaltige Stoffe, vor allem metallurgische Rückstände, zuerst auf Rohtellur verarbeitet. Die Darstellungsverfahren dafür sind sehr verschieden und richten sich nach der Zusammensetzung des zu verarbeitenden Materials, wobei häufig auf wertvolle Nebenerzeugnisse wie Gold und Silber Rücksicht genommen werden muß.

Das Gediegen-Tellur, das neben geringen Mengen von Gold, Eisen und Schwefel bis zu 97 Proz. Te aufweist, wurde einst von Klaproth und Berzelius aufgearbeitet. Wegen seines sehr seltenen Vorkommens dürfte es heute für die Te-Darstellung nicht mehr in Betracht kommen. Gegebenenfalls wird es ebenso wie das Rohtellur raffiniert.

Von den natürlich vorkommenden Telluriden haben nur das Tellursilber (Hessit), der Krennerit und der Tetradymit mit etwa 37 Proz. Te eine, wenn auch geringe Bedeutung. Berzelius destillierte das Tellursilber im Chlorstrom, fing das in der Hitze flüchtige Tellurtetrachlorid in verdünnter Salzsäure auf und fällte hieraus das Tellur durch Zusatz von Natriumsulfit. In einem andern Verfahren löste derselbe Forscher das Mineral in Salpetersäure, fällte das Silber durch Salzsäure, dampfte den Rückstand zur Trockne ein und fällte aus der Lösung des mit Wasser aufgenommenen Rückstandes das Tellur wieder mit Sulfit aus. In ganz entsprechender Weise hat Mitscherlich das Tellurblei aufgearbeitet, indem er das Blei aus der Lösung als Sulfat zur Fällung brachte. Heß[21]) hat aus dem Tellursilber durch Schmelzen mit Kaliumnitrat und -carbonat zuerst Kaliumtellurat dargestellt, dieses dann durch Erhitzen mit Kohlenstoff zu Kaliumtellurid reduziert, das schließlich in wässeriger Lösung durch Luftsauerstoff zu elementarem Tellur oxydiert wurde. Den Tetradymit glühte Berzelius mit Kohlenstoff, den er durch Erhitzen der mit Olivenöl angerührten Masse in der erforderlichen feinen Verteilung erhalten hatte; aus den so erhaltenen Telluriden wurde das Tellur in wässeriger Lösung durch Luftsauerstoff ausgefällt. Auf diesem Wege erhält man das Rohtellur sowohl frei von Arsen, das bei der Reduktion in der Hitze als solches fortsublimiert ist, als auch von Selen und Schwefel, die aus den gegebenenfalls entstandenen Seleniden und Sulfiden in wässeriger Lösung durch Luftsauerstoff nicht oder nur äußerst langsam ausgeschieden werden. Stolba[66]) behandelte den Tetradymit zuerst zur Entfernung der Carbonate mit starker Salzsäure. Nach dem Auswaschen wird der tellurhaltige Rückstand mit konzentrierter Salzsäure und steigenden Mengen von Salpetersäure behandelt; die tellurhaltige saure Lösung wird verdünnt, und das Tellur durch Eisen ausgeschieden. Man kann den Tetradymit auch mit Schwefelsäure von 60° Bé. solange behandeln, als noch Schwefeldioxyd entweicht. Ein Teil des Tellurs ist in der schwefelsauren Lösung enthalten und kann durch Eisen ausgeschieden werden. Der Rest ist als Tellurdioxyd im Rückstand, wird durch konzentrierte Salzsäure in Lösung gebracht und dann durch Eisen oder Natriumhydrosulfit ausgefällt.

Das wichtigste Erz für die Gewinnung von Tellur ist das Blättererz, das Nagyager Tellurerz, das in sehr reinen Erzen bis zu 30 Proz., häufig aber nur 4—5 Proz. Tellur enthält. Das Erz[34]) wird fein gepocht und in feinen Schlich verwandelt, zur Entfernung der Carbonate mit verdünnter Salzsäure behandelt

und in das dreifache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure eingetragen; die sogleich eintretende Reaktion wird durch Erhitzen bis zum Kochen zu Ende geführt. Der Rückstand wird in Bleikästen mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt, um das Silber zu fällen und die tellurige Säure aufzulösen. Beim Durchdrücken durch Filterpressen bleibt ein silberhaltiger Rückstand, der auf Hüttensilber verarbeitet wird. Aus der Lösung wird das Tellur durch Schwefeldioxyd ausgefällt[148, 149]). Man erhält so ein kupferhaltiges Rohtellur mit 72 bis 85 Proz. Te. v. Schrötter[63]) hat ein anderes Verfahren für den Großbetrieb angegeben. Er behandelt die Tellurerzschliche von Nagyag ebenfalls mit Salzsäure, schließt den tellurhaltigen Rückstand aber mit Königswasser auf, wobei ein Überschuß von Salpetersäure zu vermeiden ist. Ist der Rückstand weiß geworden, so wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, um das Tellurdioxyd in Lösung zu bringen. Im Rückstande befindet sich Chlorsilber, das wiederum auf Hüttensilber verarbeitet wird. In der Lösung ist neben Tellur noch Gold, Kupfer, Blei, Mangan, Eisen, Antimon, Arsen und Selen enthalten. Das Gold läßt sich leicht durch Ferrosulfat oder Oxalsäure oder Glycerin ausfällen. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd fällt dann zuerst etwas rotes Selen aus, und schließlich dunkelgraues Tellur, das in tönernen Tiegeln unter einer Schicht von Natriumhydroxyd zusammengeschmolzen wird. Die Behandlung der Erze mit reiner konzentrierter Salpetersäure[53]) und das Röstverfahren[80]) haben sich im Großbetriebe nicht bewährt.

Zur Darstellung von Tellur aus Blättererz im kleinen Maßstabe werden nach einem alten Verfahren[19]) zuerst aus dem feingepulverten Erze die Sulfide durch wiederholtes Auskochen mit konzentrierter Salzsäure entfernt. Das zurückbleibende Goldtellurid wird durch Salpetersäure zerlegt, die Lösung eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure aufgenommen und mit Schwefeldioxyd Tellur ausgefällt.

Shimose[107]) hat den Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik zu Osaka in Japan folgendermaßen auf Tellur verarbeitet. Der Schlamm wird mit einer Lösung von Natriumcarbonat und Cyankalium gelinde erwärmt und nach dem Verdünnen mit Wasser zum Sieden erhitzt, wobei das Tellur als Tellurcyankalium in Lösung geht. Die vom Rückstande abgegossene Lösung wird mit etwas Salpetersäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff Schwefeltellur ausgefällt. Dieses wird nach scharfer Trocknung mit Cyankalium zusammengeschmolzen, und die wässerige Lösung der Schmelze der Einwirkung der Luft ausgesetzt, wodurch Tellur ausfällt. Über dem Kammerschlamm befindet sich eine gelbe, tellurhaltige Flüssigkeit, die auch Selen enthält und mit Schwefelwasserstoff Schwefel, Tellur und Selen ausscheidet.

Von geringer Bedeutung ist die Aufarbeitung einiger Hüttenprodukte und Rückstände auf Tellur. Tellurhaltige Zinkdestillationsprodukte[144]) werden durch Ausseigern des Zinks unter Luftabschluß angereichert und dann mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. Hierbei geht das Zink in Lösung, etwas Arsenwasserstoff entweicht, während Rohtellur zurückbleibt. Der tellurhaltige Glätterückstand einer Bleihütte enthielt Bleitellurit $PbTeO_3$ und wurde entweder mit Natriumcarbonat geschmolzen oder in feingepulvertem Zustande mit Sodalösung ausgelaugt. Man erhält so Natriumtellurit, das in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und durch Schwefeldioxyd reduziert wird. In einem andern Falle wurde die gemahlene Glätte mit konzentrierter Salzsäure angerührt und dann mit verdünnter Schwefelsäure ausgelaugt; aus

der Lauge wurde mit Schwefeldioxyd ein etwas bleihaltiges Rohtellur erhalten. Auch die Kupferrückstände amerikanischer Hütten- und Wismuterze sind mit Erfolg auf Tellur verarbeitet worden[331]).

Das Rohtellur, das die verschiedenen Hütten nach einem der dargelegten Verfahren liefern, ist stets unrein und sehr wechselnd in seiner Zusammensetzung. Es enthält meistens Gold, Silber, Kupfer, Blei, Eisen, Antimon, Wismut, Arsen, Selen, Schwefel und Kieselsäure. Ebenso wie im reinen Tellur findet sich auch im Rohtellur meistens ein geringer Gehalt von Tellurdioxyd, infolge von Oxydation durch Luft. Einige Proben von Rohtellur zeigten nach Gutbier[181]) folgende Zusammensetzung:

	I.		II.		III.		IV.	V.
Te	35,81	35,20	72,18	73,14	95,02	95,15	94,00	—
Cu	19,20	18,90	7,14	7,19	vorhanden		vorhanden	
Sb	34,82	35,70	6,92	5,90	"		—	vorhanden
Fe	1,56	1,77	3,90	3,49	"		vorhanden	
Bi	7,86	7,02	1,05	—	—	—	"	
Zn	—	—	0,88					
S	—	—	1,16					
SiO_2	—	—	1,56					
O	—	—	5,21					

I. 36 proz. Rohtellur } aus der Kgl. Ungarischen Hütte in Schemnitz,
II. 72,5 proz. Rohtellur }
III. raffinierter Tellur in Pulverform, „reinst, gefällt" aus dem Handel,
IV. Tellur „reinst, geschmolzen" von Kahlbaum, Berlin,
V. Tellur „rein, geschmolzen" von de Haen, Hannover.

Da also selbst das reinste Tellur des Handels noch andere Elemente enthält und da es sich außerdem, namentlich in Pulverform, leicht etwas oxydiert, so müssen die üblichen Tellur- und Rohtellurproben noch weiter sorgfältig gereinigt werden.

Reinigung. Ehe man die letzten Spuren von Verunreinigungen durch Destillation im Vakuum beseitigt, ist es vorteilhaft, größere Mengen von begleitenden Stoffen auf chemischem Wege zu entfernen. Hierzu eignet sich die Überführung in solche Tellurverbindungen, die sich verhältnismäßig leicht durch wiederholtes Umkristallisieren reinigen lassen. So benutzte Köthner[174]) das basische Tellurnitrat $2\,TeO_2 \cdot HNO_3$ und erhielt nach mehrfachem Umkristallisieren ein recht reines Erzeugnis, dessen Funkenspektrum allerdings noch Spuren von Silber und Kupfer aufwies. Diese Verunreinigungen haften dem Tellur äußerst hartnäckig an und lassen sich spektroskopisch in den meisten Tellurpräparaten nachweisen. Zur Darstellung des basischen Tellurnitrates trägt man das gutgepulverte Rohtellur in kleinen Mengen bei 60 bis 70° in warme Salpetersäure von der Dichte 1,255 ein. Ist diese, in der sich das Tellur anfangs sehr leicht löst, annähernd mit Tellur gesättigt, so gießt man vom Niederschlage ab und löst vom neuem; so kann man in 800 ccm Salpetersäure ungefähr 30 g Tellur auflösen. Es muß hierbei stets ein genügender Überschuß von Salpetersäure vorhanden sein, da sich sonst TeO_2 ausscheidet, das äußerst schwierig wieder in Lösung zu bringen ist. Die Lösung von telluriger Säure in Salpetersäure wird durch

gut gereinigten Asbest filtriert und in Platin oder Porzellan auf dem Wasserbade eingedampft. Die Temperatur darf dabei nicht über 70 bis 80^0 steigen, weil sich sonst neben dem basischen Nitrat auch schwerlösliches TeO_2 ausscheidet. Kühlt man die genügend konzentrierte Lösung ab, so scheidet sich $2\,TeO_2 \cdot HNO_3$ in kleinen Kristallen ab. Aus der heißen Lösung erhält man das Salz bei weiterem Konzentrieren in schönen, langen, glänzenden Prismen, die man zur weiteren Reinigung noch mehrere Male aus Salpetersäure umkristallisieren kann. Erhitzt man es vorsichtig, so verdampft die Salpetersäure und es bleibt reines Tellurdioxyd zurück, das man durch Erhitzen im Wasserstoffstrom oder nach dem Auflösen mittels Schwefeldioxyds zu elementarem Tellur reduzieren kann.

Ebenso leicht wie das basische Tellurnitrat kann auch die Tellursäure in sehr reinem Zustande gewonnen werden, die daher ebenfalls zur Reinigung des Tellurs zu empfehlen ist, zumal sich Tellursäure heute nach dem Verfahren von Staudenmaier[141]) oder von Jul. Meyer und Moldenhauer[347]) leicht darstellen läßt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren und Ausfällen aus wässeriger Lösung mit Salpetersäure erhält man sie als farbloses, kristallinisches Pulver, das durch Erhitzen leicht entwässert und in Tellurdioxyd übergeführt wird. Das Dioxyd kann man mit Schwefeldioxyd oder mit Wasserstoff zu Tellur reduzieren und dieses im Vakuum destillieren. Die Reindarstellung von Tellurverbindungen durch Umkristallisation des Kaliumhexabromtellureats ist auch wiederholt angewendet worden.

Zur Reinigung durch Umkristallisation eignen sich auch organische Tellurverbindungen, wie z. B. die Ditolyltelluride, während die entsprechenden Diphenyltelluride sich fraktioniert destillieren lassen.

Stähler und Tesch[325]) haben Tellur durch fraktionierte Destillation des Tellurtetrachlorids gereinigt, Brauner[122]) suchte denselben Zweck durch Sublimation des Tetrabromids zu erreichen.

Nach Le Blanc und Reichinstein[246b,344,364]) läßt sich möglicherweise ganz reines Tellur dadurch gewinnen, daß man Tellur kathodisch in Kalilauge auflöst und durch Oxydation mit Sauerstoff wieder ausfällt; man erhält es so in silberglänzenden langen Nadeln (vgl. Himly[82])).

Sehr hartnäckige Begleiter des Tellurs sind Selen und Schwefel. Von dem letzten Elemente läßt es sich indessen leicht befreien, indem man Tellur und Schwefel zu telluriger und schwefliger Säure oxydiert und das Tellur allein durch Schwefeldioxyd wieder ausfällt; die letzten Spuren von TeO_2 und SO_2 oder Schwefelsäure bringt man dann durch Destillation im Vakuum fort. Ist Selen zugegen, so geht dies bei der Oxydation in selenige Säure über, die bei der Reduktion mit SO_2 in stark salzsaurer Lösung nach v. Schrötter[63]) vor der tellurigen Säure als roter Niederschlag von elementarem Selen ausfällt. Divers und Shimose[103]) bewirken die Fällung des Selens in schwefelsaurer Lösung und, wenn diese vollendet ist, die des Tellurs in salzsaurer Lösung. Von Wichtigkeit ist auch die Trennung des Tellurs vom Selen durch Kaliumcyanid. Erwärmt man gepulvertes selenhaltiges Tellur längere Zeit auf dem Wasserbade mit starker Kaliumcyanidlösung, so löst sich zunächst das Selen als Selenocyankalium auf und kann aus der abfiltrierten Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure wieder ausgeschieden werden, während das Tellur fast selenfrei zurückbleibt. Das in geringer Menge gelöste Tellur soll dabei durch den Luftsauerstoff zu TeO_2 oxydiert werden[13]). Danach scheint sich Tellur gegen Kaliumcyanidlösung wie ein Metall zu ver-

halten, während Schwefel und Selen dabei eine Rhodan-, bzw. Selenocyanverbindung bilden. Bei der Destillation des unreinen Tellurs im Wasserstoffstrome geht nach Wöhler das Selen vollständig als Selenwasserstoff fort.

Wenngleich man Tellur nach einem der angegebenen oder nach ähnlichen Verfahren schon sehr weitgehend von allen andern Stoffen befreien kann, sodaß es für die meisten Zwecke verwendungsfähig ist, erhält man erst durch Destillation des Tellurs im Vakuum ein Erzeugnis, das auch im spektroskopischen Sinne als rein bezeichnet werden darf. Köthner[174]) destillierte Tellur bei 9 bis 12 mm Druck durch Asbestpfropfen hindurch, während Kahlbaum[191]) und Krafft und Merz[199]) die Destillation im Vakuum des Kathodenlichtes vornahmen. Wie geeignet die Vakuumdestillation zur letzten Reinigung des Tellurs ist, geht aus Tafel 1 hervor, die das Funkenspektrum des Tellurs vor und nach der Destillation darstellt. Nach der ersten Vakuumdestillation sind 25 Linien, nach der zweiten noch weitere 21 Linien verschwunden, die also nicht vom Tellur herrührten. (Das oberste Spektrum ist das Leitspektrum der Ederschen Legierung aus Kadmium, Blei und Zink).

Stähler und Tesch[325]) ist es durch Destillation aus Quarz gelungen, auch die letzten fremden Linien aus dem Tellurspektrum zu beseitigen, wie im Abschnitt über das Atomgewicht des Tellurs (S. 851) dargelegt worden ist.

Das zuverlässigste Verfahren zur Darstellung reinsten Tellurs besteht also im mehrfachen Umkristallisieren einer geeigneten Verbindung des Tellurs, Abscheidung des Tellurs daraus und anschließender Destillation im Vakuum.

Verwendung. Bisher hat Tellur weder als solches noch in Form seiner Verbindungen eine bemerkenswerte Verwendung gefunden[352, 228]). Fenaroli[308, 314]) hat versucht, Tellur ebenso wie Selen zur Färbung von Glas zu benutzen und hat mit Natronkalksilikatgläsern bei Gegenwart reduzierender Stoffe blaue bis braune Glasflüsse erzielt. Es handelt sich dabei wohl um kolloidale Lösungen von elementarem Tellur und von Polytelluriden. Vielleicht sind auch die Färbungen der Hoffmannschen Bortellurultramarine, die durch Zusammenschmelzen von Tellur oder von Telluriden mit Borax oder auch mit Phosphorsalz entstehen, in ähnlicher Weise zu erklären. In den Färbungen, die S, Se und Te in Natronkalksilikatgläsern hervorrufen, herrscht weitgehende Übereinstimmung. Die Absorptionskurven von Te-Gläsern haben Fedotiew und Lebedew[367]) aufgenommen und mit denen von Se-Gläsern verglichen. Praktische Bedeutung haben die Tellurgläser nicht erlangt. Zur Tonung photographischer Silberbilder hat man den Tonbädern Tellur in Form von telluriger Säure zugesetzt[327]). Verschiedene Vorschläge für die technische Verwendung von Tellur an Stelle von Schwefel rühren von Lenher[338]) her.

Da das Tellurdioxyd seinen Sauerstoff bei Rotglut leicht abgibt, hat Glauser[346]) vorgeschlagen, es als Oxydationsmittel bei organischen Elementaranalysen zu verwenden. Er gibt sowohl für die C- als auch für die N-Bestimmung geeignete Apparaturen an und zeigt, wie man den Kohlenstoff in schwer verbrennlichen Stoffen wie Eisen, Ferroverbindungen, Graphit, Karborundum, Siloxycarbid, Kalkstickstoff, den Stickstoff in Kalkstickstoff, Aluminiumnitrid usw. rasch und genügend genau bestimmen kann.

Willstätter und Sonnenfeld[300, 307]) haben gezeigt, daß Tellur bei der

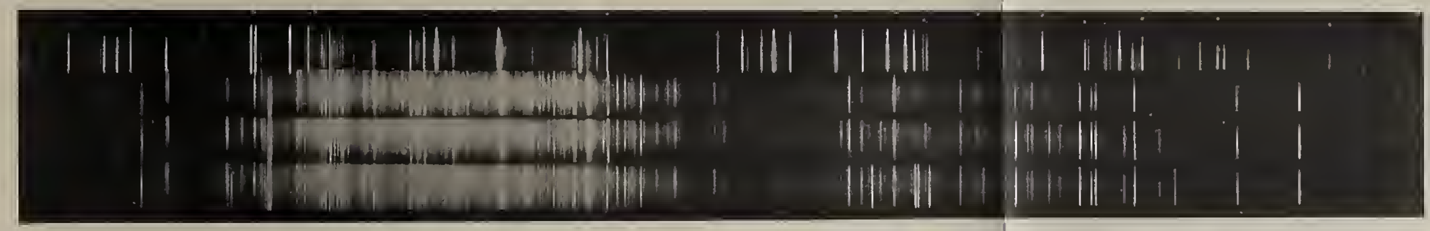


Fig. 1.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.



Oxydation von olefinischen Verbindungen mittels Sauerstoff beschleunigend wirkt, allerdings nicht so stark wie Osmium.

In Vereinigung mit andern Stoffen wie Si, Al usw. eignet sich das Tellur zur Herstellung von Gleichrichtern und Detektoren[267]).

Lenher will $(C_2H_5)_2Te$ den Motorbetriebsstoffen zusetzen, um dadurch das „Klopfen" zu vermeiden.

Aus Tellur und Platin läßt sich nach Austin[274]) ein Thermoelement bauen, daß etwa 28 mal empfindlicher als Platin-Konstantan ist, sich jedoch nicht für Gleichstrom, sondern am besten für Hochfrequenzströme verwenden läßt.

Nach Klein[266]) soll Tellur ein empfindliches Reagens zum Nachweis von Salpetersäure und Nitraten sein. Man löst 0,5 bis 0,1 g Te in 4 bis 5 ccm rauchender Schwefelsäure und verdünnt mit 2 bis 3 ccm 95 proz. Schwefelsäure; 1 ccm dieser Lösung gibt mit Salpetersäure und Nitratlösungen eine klare Lösung unter Entfärbung, während Salzsäure sofort, Phosphorsäure allmählich und ähnlich organische Säuren schwarze Niederschläge hervorrufen.

Tellurverbindungen wurden als Indikatoren auf Bakterien[215]) vorgeschlagen, da diese Zersetzung unter Abscheidung schwarzen metallischen Tellurs hervorrufen.

Zustandsformen des elementaren Tellurs.

Das Tellur vermag ebenso wie der Schwefel und das Selen in mehreren allotropen Formen aufzutreten. Bei den festen Formarten sind aber die gegenseitigen Verhältnisse noch wenig geklärt; und die zu ihrer Erklärung gemachten und einander häufig widersprechenden Annahmen lassen eine eingehendere Untersuchung angebracht erscheinen.

Tellurdampf. Bei höheren Temperaturen bildet Tellur einen goldgelben Dampf, dessen Dichte von Deville und Troost[48]) (ungenau) zu 9,00 bis 9,08 bei den (unrichtig bestimmten) Temperaturen 1390^0 bis 1430^0 gefunden wurde. H. Biltz[147]) bestimmte die Dampfdichte bei 754,4 mm Druck zwischen 1750^0 und 1800^0 zu 9,13, während sich für Te_2 (255) 8,83 berechnet. v. Wartenberg[240]) hat die Molekelgröße des Tellurdampfes bei 2100^0 zu 152 bis 176 gefunden, wonach bei dieser Temperatur schon eine nicht unbeträchtliche Dissoziation der zweiatomigen Molekeln in Atome vorliegt. Die Dissoziationswärme für diesen Vorgang berechnet v. Wartenberg zu 90000 cal. In Übereinstimmung mit Schwefel und Selen hat also auch das Tellur die Neigung, sich in Dampfform bei tieferen Temperaturen zu polymerisieren, zwischen 1400^0 und 2000^0 zweiatomige Molekeln zu bilden und jenseits 2100^0 in Atome zu zerfallen. Doolan und Partington[368]) bestimmten den Dampfdruck des Tellurs nach einem Verfahren von v. Wartenberg bei 671^0 zu $p = 1{,}86 \cdot 10^{-2}$, bei 578^0 zu $p = 4{,}40 \cdot 10^{-3}$ und bei 488^0 zu $p = 6{,}10 \cdot 10^{-4}$. Daraus berechnen sie dann die molekulare Verdampfungswärme zu 26,5 kcal.

Der Brechungsexponent des Tellurdampfes ist von Cuthbertson und Metcalfe[239]) bestimmt worden, indem sie den Dampf in Quarzröhren einschlossen und dann das Jaminsche Refraktometer anwendeten. Sie fanden für die Wellenlänge $\lambda = 546{,}0\ \mu\mu$ das Brechungsvermögen $n = 1{,}002620$. Die Dispersion ist normal, jedoch sehr hoch.

Die Absorptions- und Emissionsspektra des Tellurdampfes sind wiederholt eingehend untersucht worden. Sie entsprechen weitgehend denen des Schwefel- und Selendampfes. Dobbie und Fox[341]) schließen aus dem Absorptionsvermögen des Tellurdampfes, daß er bei 1250° aus dreiatomigen Molekeln besteht. Bei der Erweichungstemperatur des Quarzes senden Tellurdämpfe ein grünliches Licht aus, dessen Spektrum aus deutlichen, nach dem Rot hin abschattierten Banden besteht[249]).

Im überhitzten Zustande kann der Tellurdampf nach Diestelmeier[248, 312a]) durch Bestrahlen mit weißem Lichte oder mit dem von Metallbögen zur Fluoreszenz gebracht werden. Die Träger dieser Emission sind wahrscheinlich die zweiatomigen Molekeln.

Geschmolzenes Tellur. Zwischen 450° und 1400° bildet das Tellur eine dunkle Flüssigkeit, die nach Deville und Troost[18]) unter Atmosphärendruck bei 1390° siedet. Im Vakuum des Kathodenlichtes fanden Krafft und Merz[199]) den Siedepunkt bei einer Steighöhe der Dämpfe von 58 mm zu 478°, bei 40 mm Steighöhe zu 471 bis 472° (vgl. auch Kahlbaum[191]). Während Krafft und Merz das Destillationsprodukt in Form von Tröpfchen erhielten, bekam Kahlbaum einen sammetschwarzen Beschlag, der beim Daraufsehen in bestimmten Richtungen metallischen Glanz zeigt und aus langen, feinen, oft unter 0,01 mm dicken Prismen besteht. Auch Köthner[174]) hat das Tellur bei der Destillation unter 9 bis 12 mm Druck in Form von Tröpfchen erhalten (vgl. auch Berzelius, Wöhler und Oppenheim[37, 43]), Schuller[100]).

Über die physikalischen Eigenschaften des geschmolzenen Tellurs ist wenig bekannt. Beim Abkühlen zieht es sich zunächst zusammen, um sich beim Erstarren — ähnlich dem Wismut und dem Wasser — schwach auszudehnen. van Laar[326]) berechnet die kritische Temperatur des Tellurs zu 2260°, die van der Waalschen Konstanten zu $\sqrt{a_k} \cdot 10^2 = 25{,}5$, $b_k \cdot 10^5 = 218$.

Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Tellurs berechnet Pélabon[244]) aus Versuchen mit gelöstem Arsen zu 517 und 528, mit gelöstem Silber, Zinn, Antimon und Blei im Mittel zu 520, entsprechend einer Schmelzwärme von 20,5 cal für 1 g Tellur.

Amorphes Tellur. Von festen, allotropen Tellurmodifikationen kennt man mit Sicherheit eine amorphe und eine kristallinische Form. Aus Unregelmäßigkeiten, die das geschmolzene Tellur vor dem Erstarren zeigt, schloß Töpler[137]) auf noch eine amorphe, plastische Tellurmodifikation, die dem amorphen, plastischen Schwefel entsprechen würde, bisher aber nicht bestätigt worden ist.

Durch Reduktion der tellurigen Säure mit schwefliger Säure erhält man das Tellur als voluminöses, braunes Pulver, das selbst bei starker Vergrößerung keine kristallinische Struktur aufweist. Die Angabe von Rammelsberg[69, 74]), daß amorphes Tellur selbst durch Erhitzen auf 300° nicht verändert wird, was auf eine gewisse Stabilität hinweisen würde, ist mit den Beobachtungen von Cohen und Kröner[255]) nicht in Einklang zu bringen. Die Dichte ist nach neueren Bestimmungen von Beljankin[172a]) 6,02 bei 20°; Damiens[111]) findet 5,85 bis 5,87. Die spezifische Wärme beträgt nach Fabre 0,0524, nach Regnault 0,0516.

Ob in diesem sogenannten amorphen Tellur eine besondere allotrope Modifikation vorliegt, ist nach den Untersuchungen von Cohen und Kröner

zweifelhaft geworden. Die Eigenschaften dieser Formart, die von denen des kristallinischen Tellurs erheblich abweichen, sind wahrscheinlich sehr stark durch die äußerst feine Verteilung, also große Oberfläche und große Adsorptionsfähigkeit usw. beeinflußt, wie auch die Vorgeschichte des Tellurs nicht ohne Bedeutung für die Eigenschaften ist. Stock[271]) hat beim Überspringen eines elektrischen Lichtbogens zwischen Tellurelektroden unter gekühltem Schwefelkohlenstoff das Auftreten eines schwarzen, amorphen Tellurpulvers beobachtet, das sich bei 60° unter Erhitzung in die metallische Form umwandelte. Er hält diese Abart für identisch mit dem durch Fällung gewonnenen amorphen Tellur.

Kristallinisches Tellur. Geschmolzenes Tellur erstarrt kristallinisch, und zwar erhält man bei langsamer Abkühlung Kristalle mit den Hauptformen des hexagonal-rhomboedrischen Typus. Bei rascher Abkühlung bildet sich ein Gemenge von kristallisiertem und scheinbar amorphem, vermutlich aber nur kryptokristallinischem Tellur. Läßt man Tellurkaliumlösungen allmählich durch Luft oxydieren, so scheidet sich das Tellur in dünnen, nadelförmigen, ebenfalls hexagonal-rhomboedrischen Prismen ab. Tellur ist daher isomorph mit der beständigsten Selenmodifikation, dem grauen, metallischen Selen. Tammann[200]) nimmt auf Grund der verschiedenen spezifischen Gewichte an, daß das kristallinische Tellur aus dem Schmelzfluß nicht identisch ist mit dem durch Oxydation von alkalischen Tellurlösungen erhaltenen. Da die beiden Produkte jedoch in ihren kristallographischen Eigenschaften völlig übereinstimmen, so dürfte die geringe Verschiedenheit der Dichte unwesentlich sein, zumal die Untersuchungen von Cohen und Kröner[255]) zeigen, wie sehr die Dichte des Tellurs von andern Umständen abhängen kann.

Das kristallisierte Tellur ist silberweiß und metallisch glänzend. Seine Sprödigkeit ist so groß, daß es sich leicht pulvern läßt. Seine Härte ist nach Rydberg 2—3 der Skala von Mohs.

Bradley[371]) hat die Dimensionen des Elementarrhomboëders des kristallisierten Tellurs nach dem Pulververfahren bestimmt und findet $r = 4{,}445$ Å, $\alpha = 86^0\ 46'$; ferner berechnet er die Dichte zu 6,25 und die Anzahl der Te-Atome im Elementarwürfel zu $n = 3$. Das Achsenverhältnis $c:a$ ist gleich 1,33. Das Elementarparallelepiped besteht nach Slattery[383]), der mit dem gleichen Verfahren zu sehr ähnlichen Ergebnissen gekommen ist, aus drei ineinander gestellten, einfachen Rhomboëdern.

Die Dichte des aus der Schmelze kristallisierten Tellurs ist von verschiedenen Forschern verschieden bestimmt worden, die besten Werte liegen zwischen 6,19 und 6,24. Wie Cohen und Kröner[255, 286]) nachweisen, hängt die Dichte des Tellurs von seiner Vorgeschichte ab, und sie erklären dies durch die Annahme, daß im festen Tellur ein Gleichgewicht zwischen den Modifikationen Te_A und Te_B besteht, das von äußeren Umständen, z. B. von der Temperatur abhängt. Es ist demnach Tellur ebenso wie Schwefel, Selen, Phosphor den dynamisch-allotropen Stoffen zuzuzählen. Cohen und Kröner zeigen, daß die Dichte einer und derselben Tellurprobe mit der Art und Dauer des Erhitzens, der Temperatur, der Geschwindigkeit des Abkühlens usw. wechselt. Ohne nähere Kenntnis des Gleichgewichtes $Te_A \rightleftharpoons Te_B$ sind danach die physikalischen Konstanten des Tellurs nicht eindeutig anzugeben, und die bisher angegebenen Werte sind nur mit diesen Vorbehalten zu betrachten.

Beobachter	Dichte	Vorgeschichte
Berzelius[12])	6,2324	
	6,2445	
Rammelsberg[69, 74])	6,398	Nach dem Schmelzen.
	5,928	Mit SO_2 gefällt.
Spring[93])	6,2194	Nach dem Schmelzen bei 20^0 bestimmt.
Klein und Morel[101, 105])	6,204; 6,215	Nach dem Schmelzen.
Priwoznik[131a])	6,246	Bei 18,2^0.
Lenher und Morgan[165])	6,194; 6,200; 6,204; 6,1993	Zweimal in H_2 destilliert, bei 20^0 bestimmt.
Fay und Gillson[192])	6,243	
Beljankin[172a])	6,015	Amorphes Tellur.
	6,338	Kristall. Te.
	6,156	
Kahlbaum, Roth und Siedler[191])	6,23538	Im Vakuum destilliert, bei 20^0 bestimmt.
Cohen und Kröner[255, 286])	6,022 bis 6,225; 6,854	Je nach Temperatur und Abkühlung; bei 25/5^0 bestimmt.

Damiens[359]) fand die Dichte von geschmolzenem und langsam abgekühltem Tellur zu 6,236; von Tellur, das aus geschmolzenem Tellurtetrachlorid umkristallisiert war, zu 6,233; und von in Nadeln sublimiertem Tellur zu 6,310. Die beiden ersten Werte können etwas zu klein sein, da diese Proben Hohlräume enthalten zu haben scheinen.

Spring[111]) hat die Dichte des kristallisierten Tellurs bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, u. a. auch an einer Probe, die unter 6000 Atm. Druck komprimiert war.

Temp.	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0	100^0
Dichte	6,2322	6,2194	6,2052	6,1500	6,1366	6,1640
Dichte nach Kompression	6,2549	6,2419	6,2294	6,2170	6,2030	6,1891

Die Dichte eines aus Kaliumtelluridlösung durch Oxydation gewonnenen kristallisierten Tellurs fand Beljankin[172]) zu 6,15 $\pm$ 0,05; durch Erwärmen auf 430^0 sank sie jedoch auf 6,06 $\pm$ 0,04; derselbe Wert wurde auch durch Erhitzen von amorphem Tellur auf 430^0 erhalten. Im Widerspruch mit diesen Beobachtungen finden aber Cohen und Kröner[255, 286]), daß durch das Erhitzen des amorphen Tellurs die Dichte von 6,154 auf 6,237 steigt, eine Erscheinung, die auch beim kristallisierten Tellur aus Schmelzfluß festgestellt wurde. Diese Tatsachen sind im Einklang mit der Annahme des Gleichgewichts $Te_A \rightleftharpoons Te_B$.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist nach Fizeau[55]) bei 40^0 gleich $16,75 \cdot 10^{-6}$ mit dem Temperaturkoeffizienten $5,75 \cdot 10^{-3}$; die Längeneinheit soll sich demnach bei der Erwärmung von 0^0 auf 100^0 um 0,001732 ausdehnen. Nach den Messungen des mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten β von kristallisiertem (und kristallisiertem komprimiertem) Tellur durch Spring[93]) ist jedoch der lineare Ausdehnungskoeffizient α mehr als doppelt so groß gegenüber Fizeaus Werten.

Temp.	20°	40°	60°	80°	100°
$\beta \cdot 10^{-7}$	1032	1104	1121	1120	1106
$\alpha \cdot 10^{-7}$	344	368	374	373	369
unter 6000 Atm. komprimiert:					
$\beta \cdot 10^{-7}$	1041	1029	1011	1014	1063
$\alpha \cdot 10^{-7}$	347	343	337	338	354

Der Schmelzpunkt des kristallisierten Tellurs ist bisher noch nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bestimmt worden. Carnelley und Williams[9c]) fanden die Temperaturen 452° und 455°, Pictet[87]) den unwahrscheinlich hohen Wert 525°, Fay und Gillson[192]) und Fay und Ashley[194]) 446°. Mathey[172]) fand den Schmelzpunkt des ganz reinen Tellurs bei 450°, Damiens zu 453°.

Der Übergang des geschmolzenen in das kristallinische Tellur ist mit einer Volumvermehrung verbunden, die nach Töpler[137]) 0,0123 cm³ für 1 g beträgt. Aus diesem Grunde zerspringen, wie Exner beobachtet hat, Glasröhren, in denen geschmolzenes Tellur erstarrt.

Die spezifische Wärme des kristallisierten Tellurs ist nach Kopp gleich 0,0475. Für destilliertes Tellur erhielt Regnault[23]) den Wert 0,04737. Für geschmolzenes und im H_2-Strom destilliertes fand Fabre[114]) als Mittel zwischen 15° und 100° den Wert 0,048315. Einen bedeutend höheren Wert fand derselbe Forscher für ein Tellur, das in einem Strome von schwefliger Säure umdestilliert worden war. Kahlbaum, Roth und Siedler[191]) erhielten für reinstes, im Vakuum destilliertes Tellur die Zahl 0,04878 als Mittel aus drei gut übereinstimmenden Versuchen; dies dürfte der zuverlässigste Wert für die spezifische Wärme sein.

Obwohl das Tellur den Metallen schon recht nahe zu stehen scheint, leitet es die Elektrizität schlecht, etwa 100000 mal so schlecht als Silber. Es läßt sich jedoch kein irgendwie genauer Zahlenwert für das spezifische Leitvermögen angeben. Aus den Angaben verschiedener Forscher berechnet sich in reziproken Ohms für 1 cm-Würfel:

Matthiessen[40, 46])	4,66*)
Lenher und Morgan[165])	8,7 bis 36, im Mittel 20
Haken[254])	4 bis 170
Kamerlingh Onnes und Beckmann[285a])	5 „ 10
Beckmann[311])	1,6 „ 20

Die Ursachen für diese schwankenden Ergebnisse liegen zunächst in der stark kristallinischen Beschaffenheit des metallischen Tellurs, die die Herstellung rißfreier Stäbe sehr erschwert; am besten scheint sich das Erstarrenlassen geschmolzenen Tellurs in Glasröhren unter bestimmten Bedingungen bewährt zu haben. Ferner spielt der Übergangswiderstand an den Stromzuführungsstellen eine Rolle, es wurden Quecksilber, Kupfer, Platin, Kohle als Elektroden benutzt. Dazu kommt aber, daß das Leitvermögen in hohem Grade von der Vorgeschichte der einzelnen Tellurprobe abhängt, sodaß es kaum möglich scheint, zwei Proben von gleichem Widerstand zu erhalten. Namentlich der Temperatureinfluß vor und während der Messung ist sehr verwickelt[78]). Von den zwei durch Kamerlingh Onnes und Beckmann unter-

*) In Landolt-Börnsteins Tabellen, 3. u. 4. Aufl., steht irrtümlich $4{,}66 \cdot 10^{+4}$.

suchten Tellurproben zeigte beim Abkühlen auf tiefste Temperaturen die eine einen positiven, die andere einen negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstandes. Beim Erwärmen von Zimmertemperatur aus beobachteten alle Forscher zunächst eine Zunahme des Widerstandes bis zu einem Maximum, das zwischen 50° und 140° erreicht wurde; bei höherer Temperatur nimmt der Widerstand wieder ab und bei 380° oder 354° zeigt sich eine Unstetigkeit[249a, 254]. Beim Wiederabkühlen des erhitzen Tellurs verläuft aber die Kurve des Widerstandes anders, ein Maximum ist nicht mehr zu beobachten. Dabei ist zwischen rascher und langsamer Abkühlung zu unterscheiden; im letzten Falle kann nach Erhitzung und Wiedererkaltung der Widerstand das Zehn- bis Zwölffache des ursprünglichen Wertes erreichen[254]. Durch Druck wird der Widerstand verringert, wobei der Druckkoeffizient mit dem ursprünglichen Wert des Widerstands linear ansteigt[290, 311].

Diese Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von Temperatur, Druck und Vorgeschichte deutet darauf hin, daß das metallische Tellur im allgemeinen nicht einheitlich, sondern ein Gemisch zweier Modifikationen ist, deren mit Temperatur und Druck veränderliches Gleichgewicht sich je nach den Bedingungen nur langsam und unvollkommen einstellt. Insbesondere hat Haken[254] angenommen, daß die über 354° stabile Form des Tellurs viel schlechter leitet als die andere. Doch bleiben auch unter dieser Annahme noch manche Beobachtungen unerklärt. In Einklang damit stehen die Messungen von Haken[254] über die Thermokraft des Tellurs gegen Kupfer; diese ist bei der in der Hitze stabilen und durch Abschrecken erhaltenen Tellurform größer — etwa 500 Mikrovolt für 1 Grad — als bei der anderen.

Durch Belichtung wird die Leitfähigkeit des Tellurs etwas vergrößert, wenn auch nicht in dem Maße wie beim Selen. Nach Adams[111] werden Tellurpräparate, welche längere Zeit dem Lichte nicht ausgesetzt waren, am empfindlichsten durch das Licht beeinflußt.

Gegenüber hochfrequentem Wechselstrom zeigt Tellur — ähnlich wie Wismut und Antimon — einen höheren Widerstand als gegen Gleichstrom. Dieser Effekt beruht auf einer durch den Strom im Tellur erzeugten elektromotorischen Kraft, die erst nach Stromschluß abklingt, durch ein Magnetfeld beeinflußt wird und jedenfalls mit der kristallinischen Struktur zusammenhängt (Geipel[285]).

Den Hall-Effekt — Verschiebung der Stromlinien in einer stromdurchflossenen dünnen Platte zwischen den Polen eines Magnetfeldes — zeigt Tellur unvergleichlich stärker als jedes andere Metall; die entsprechende Konstante hat den Wert $+530$.

Legt man an polierte Tellurstücke Metallelektroden unter Druck an, so bildet sich bei längerem Stromdurchgang eine elektromotorische Kraft aus, deren Richtung und Größe von der Natur der Kontaktstücke abhängen[290].

Durch Reiben mit Wolle wird Tellur elektrisch[24, 37].

Tellur ist wie Schwefel und Selen diamagnetisch[26, 31, 120, 163a]. Seine magnetische Suszeptibilität, auf die Masseneinheit bezogen, wurde von Honda[263] (in Übereinstimmung mit P. Curie) zu $\chi = -0{,}32 \times 10^{-6}$ gemessen. Mit der Temperatur ändert sich diese Konstante nur wenig, um beim Schmelzpunkt plötzlich stark abzufallen. In schwachen magnetischen Feldern (< 200 Gauß) zeigt die Suszeptibilität eine geringe Abnahme[330a]. Der Atommagnetismus bleibt nach Pascal[300a, 307a] in den aliphatischen metall-

organischen Verbindungen des Tellurs erhalten, erscheint aber in den aromatischen verringert.

Die Atomrefraktion des Tellurs berechnen Pellini und Menin[180a]) aus dem Brechungsvermögen einiger organischer Tellurverbindungen nach der Gladstoneschen Formel zu 32,06 bis 33,81, nach der Lorenz-Lorentzschen Formel zu 15,28 bis 16,66.

Die optischen Konstanten des kristallisierten Tellurs hat Miller[372]) für die Wellenlängen 3000—5000 Å bei verschiedenen Stellungen der Te-Kristalle zum Lichtstrahl bestimmt. Er hat für das Reflexionsvermögen, den Absorptionskoeffizienten und den Brechungsindex ziemlich stark schwankende Werte erhalten.

Die Stabilitätsverhältnisse und Umwandlungen der festen Tellurmodifikationen sind noch wenig geklärt. Umwandlungen geben sich weder in der Erwärmungs- noch in der Abkühlungskurve zu erkennen. Durch sehr langsames Abkühlen von geschmolzenem Tellur erhält man zweifellos die unter gewöhnlichen Umständen beständigste Form. Löst man dieses kristallisierte Tellur in Bromwasser auf, so werden nach Beljankin[172a]) von einem Äquivalentgewichte Te 33,33 cal entwickelt. Dieselbe Reaktionswärme 33,39 cal erhält man auch, wenn man das aus Kaliumtelluridlösungen durch Oxydation mittels Luftsauerstoff dargestellte kristallisierte Tellur auflöst. Berthelot[113]) hat kristallisiertes Tellur aus alkalischen Tellurlösungen durch Reduktion mittels schwefliger Säure dargestellt; auch diese Probe entwickelte mit Brom die gleiche Wärme und erwies sich nach Beljankin in Übereinstimmung damit als kristallinisch, wie denn auch unter dem Mikroskop Rhomboeder aufgefunden wurden.

Das „amorphe" Tellur läßt sich durch Erhitzen und Schmelzen in das kristallinische verwandeln, muß also in bezug auf dieses labil und energiereicher sein. Damit steht aber die geringere Bromierungswärme des amorphen Tellurs — nach Fischer[14]) nur 21,29 cal — in Widerspruch. Die von Berthelot und Fabre[113]) angegebene negative Umwandlungswärme des amorphen in das kristallinische Tellur — 12,09 cal ist daher nicht einwandfrei; in der Tat hat Damiens[359]) eine Wärmeentwicklung festgestellt: $Te_{amorph} = Te_{krist.} + 2{,}63$ cal. Daß die amorphe Tellurmodifikation wirklich die labilere ist, dafür spricht auch, daß sie bei der Darstellung vor der kristallisierten erscheint, entsprechend der Ostwald-Frankenheimschen Stufenregel. Kühlt man z. B. geschmolzenes Tellur sehr rasch ab, so erhält man wahrscheinlich ein Gemisch von „amorphem" und kristallisiertem Tellur, denn abgesehen von den schon besprochenen merkwürdigen Änderungen des elektrischen Widerstandes liegt die Bromierungswärme dieses Tellurs — 41,4 bis 58,1 cal — zwischen derjenigen des amorphen und des kristallisierten Tellurs. Auch der Schmelzpunkt dieses Tellurs (420° nach Töpler[137])) scheint tiefer zu liegen, als der des reinen kristallisierten. Beljankin nimmt an, daß beim plötzlichen Abkühlen geschmolzenen Tellurs eine neue kristallisierte Modifikation auftritt; jedoch sind seine Beweise bisher nicht durchschlagend. Über die von Töpler vermutete plastische Tellurmodifikation und ihr Verhältnis zu den übrigen läßt sich bisher nichts aussagen; vielleicht entspricht sie der plastischen Schwefelmodifikation.

Gelöstes Tellur. Während Tellur in Benzol und Xylol unlöslich ist, glaubte Retgers[126, 130, 133]) gefunden zu haben, daß es sich in Methylenjodid

bei 12° zu 0,1 Proz. auflöst. Diese Angabe, der Muthmann[151, 159]) widersprach und die er durch einen Gehalt des verwendeten Methylenjodids an freiem Jod zu erklären suchte, wurde von Gutbier[181]) mit der Einschränkung bestätigt, daß Tellur in ganz reinem Methylenjodid allerdings vollkommen unlöslich ist, daß sich aber dieses Lösungsmittel in der Wärme unter Jodabspaltung zersetzt und dann geringe Mengen Tellur als Tellurjodid auflöst.

Eine Angabe, wonach geschmolzener Borax geringe Mengen Tellur zu lösen vermöge, verdient nachgeprüft zu werden.

Lösungen von Tellur in konzentrierter Schwefelsäure sind wiederholt untersucht worden, ohne daß über den Zustand des gelösten Te etwas Sicheres bekannt ist. Die Annahme der Existenz eines Tellursulfoxydes ist nicht ganz sicher (vgl. S. 914). Hantzsch[238]) hat die Gefrierpunktserniedrigung reiner Schwefelsäure durch gelöstes Tellur bestimmt, aus der sich ein Molekulargewicht des Tellurs von 122,6 bis 122,7 ergibt; damit ist aber über dessen Molekularzustand nichts Bestimmtes ausgesagt. Gegen die Bildung des Tellursulfoxyds $TeSO_3$ spricht die geringe Gefrierpunktserniedrigung, da das bei dieser Umsetzung freiwerdende Wasser den Erstarrungspunkt der absoluten Schwefelsäure sehr viel stärker herabsetzen müßte, als tatsächlich beobachtet wird. Von Bedeutung ist ferner das auffallend große Leitvermögen dieser Lösung, das dem der Salpetersäure in absoluter Schwefelsäure nahekommt:

c:	0,0229	0,0337	0,0535
$\varkappa$:	0,00274	0,00379	0,00449
λ:	119	112	84

Zur Erklärung des großen Leitvermögens und der kleinen Gefrierpunktserniedrigung nimmt Hantzsch eine komplexe Verbindung $Te(H_2SO_4)$ an, die nur wenig dissoziiert ist, aber ein ungewöhnlich bewegliches Wasserstoffion besitzt.

Moles[313]) konnte bei der Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeiten von Tellurlösungen in wasserfreier Schwefelsäure keine klaren Ergebnisse erhalten.

Die Auflösung des Tellurs in Jod ist vielfach untersucht worden, sie ist auf die Bildung von Tellurjodiden (s. S. 896) zurückzuführen.

Kolloidales Tellur. (Siehe Seite 929.)

Chemisches Verhalten. Wird Tellur an der Luft erhitzt, so entzündet es sich und verbrennt mit lebhafter blauer, grüngesäumter Flamme zu Tellurdioxyd, das als dicker weißer Rauch ausgestoßen wird und sich rasch niederschlägt. Der früher bei der Verbrennung des Tellurs als charakteristisch betrachtete Geruch nach faulendem Rettich ist auf eine Verunreinigung durch Selen zurückzuführen; der Geruch des reinen verbrennenden Tellurs ist vielmehr schwach und unangenehm säuerlich. Im Sauerstoffstrom verbrennt Tellur sehr lebhaft, und zwar auch dann, wenn das Gas völlig trocken ist (Baker und Dixon[119])). Sehr fein zerteiltes Tellur wird schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft zu TeO_2 oxydiert. Gegen Wasser ist Tellur selbst bei höheren Temperaturen indifferent. Verdünnte Säuren sind ohne Einwirkung, soweit sie nicht oxydieren, wie Salpetersäure oder Chlorsäure. Konzentrierte Schwefelsäure und Selensäure

vermögen Tellur unter Bildung charakteristisch gefärbter Lösungen aufzunehmen. Durch Königswasser wird ein Gemisch von telluriger Säure oder Tellurdioxyd und Tellurtetrachlorid gebildet. In starken Alkalien bilden sich Alkalitelluride und -tellurite, die sich beim Verdünnen der intensiv rot gefärbten Lösungen unter Tellurabscheidung wieder gegenseitig oxydieren. Mit Halogenen verbindet sich das Tellur unmittelbar, nicht aber mit Schwefel und Selen.

Beim Erhitzen des Tellurs mit Metallen bilden sich Telluride, die ja zum großen Teil auch in der Natur vorkommen. Die Vereinigung erfolgt häufig explosionsartig, da recht erhebliche Wärmemengen frei werden. Nach Fabre[114]) ist die Bildungswärme aus den festen Elementen bei ZnTe 31000 cal, CdTe 16600, Cu_2Te 8400, PbTe 6200, Tl_2Te 10600, FeTe 7790, CoTe 7850 und NiTe 7050 cal.

Aus den wässrigen Lösungen von Salzen edler Metalle vermag das Tellur nach Hall und Lenher[198a]) diese Metalle auszuscheiden:

$$3\,Te + 4\,AuCl_3 = 3\,TeCl_4 + 4\,Au.$$

Mit Silberchlorid tritt nach W. Biltz u. Friedrich[373]) die Umsetzung ein:

$$Te + 4\,AgCl = TeCl_4 + 4\,Ag,$$

die wohl zu einem Gleichgewichte führt.

In den meisten Verbindungen tritt Tellur farblos auf. In den Polytelluridverbindungen ist es aber tiefdunkelrot gefärbt und entspricht also auch hierin völlig dem Schwefel und dem Selen.

Das Tellur vermag zwei-, vier- und sechswertig aufzutreten[321a]). Während es in den zweiwertigen Verbindungen dem Sauerstoff, dem Schwefel und andern zweiwertigen Elementen völlig entspricht, scheint es in der vierwertigen Verbindungsstufe mehr zum Platin hinüberzuneigen, insofern, als die vier Valenzen nicht räumlich symmetrisch, sondern symmetrisch in einer Ebene angeordnet sind, wie das Auftreten der beiden Stellungsisomeren $TeCl_2(CH_3)_2$ beweist. Im Einklang damit sind alle Versuche, optisch aktive Verbindungen des vierwertigen Tellurs darzustellen, bisher gescheitert, während solche beim Schwefel und Selen bekannt sind. Das vierwertige Tellur hat in verschiedenen Verbindungen große Neigung, in komplexe Salze überzugehen, in denen ihm die Koordinationszahl 6 zukommt. Da der spezifische Charakter des Zentralatoms in derartigen komplexen Verbindungen zurücktritt, so lassen sich ähnliche komplexe Salze in größerer Anzahl auch bei andern Elementen auffinden: K_2TeBr_6, K_2SeBr_6, K_2SnBr_6, K_2SiF_6, K_2PtBr_6, usw.

Elektrochemisches Verhalten. Das Tellur gehört zu den wenigen Elementen, die elementare positive und negative Ionen zu bilden vermögen, und zwar ist mit Sicherheit ein zweiwertiges Anion und ein vierwertiges Kation nachgewiesen worden. Beide Ionen haben große Neigung zur Komplexbildung und sind an sich farblos. Das zweiwertige Anion Te nimmt leicht elementares Tellur (sowie Schwefel und Selen) unter Bildung stark gefärbter zweiwertiger Polytelluridanionen auf, während das vierwertige Kation $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ sich mit Hydroxylion zu einem zweiwertigen komplexen Anion umzusetzen sucht: $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightarrow TeO_3'' + 3\,H_2O$, wie sich z. B. Tellurtetrachlorid mit Wasser zu telluriger Säure umsetzt: $TeCl_4 + 3\,H_2O \rightarrow 4\,HCl + H_2TeO_3$.

Tellur ist also amphoterer Natur und kann sowohl anodisch wie auch kathodisch in Lösung gehen. Benutzt man eine Telluranode und eine Tellur-

kathode in Kalilauge, so löst sich beim Durchgang des elektrischen Stromes an beiden Elektroden Tellur auf. Ersetzt man die Telluranode durch Platin, so scheidet sich nach einiger Zeit hier fein verteiltes Tellur ab. Ebenso erhält man kathodische Tellurabscheidung, wenn man die Tellurkathode durch Platin ersetzt (Le Blanc[227]).

Die kathodische Auflösung in reinem Wasser besteht in einer Zerstäubung des Tellurs, wodurch eine kolloidale Lösung von violetter, graublauer, rotbrauner oder dunkelbrauner Färbung hervorgerufen wird. Die Farbe hängt von der Konzentration des kolloidalen Tellurs ab, und diese ist um so größer, je höhere Spannungen bei der Verstäubung angewendet wurden. Über diese Abhängigkeit (bei Versuchen in 100 cm reinem Wasser mit 1 cm voneinander entfernten Elektroden) gibt folgende Tabelle von E. Müller und Lucas[218]) Auskunft.

Spannung in Volt	Dauer des Versuchs	Verlust der Kathode	Farbe
10	168 Minuten	0,0007 g	violett, im auffallenden Lichte graublau
28	67 „	0,0006 g	violettbraun
52	54 „	0,0009 g	rotbraun
68	40 „	0,0013 g	dunkelbraun

Bei der kathodischen Zerstäubung des Tellurs wird, wie schon Ritter[4]) beobachtet hat, kein Wasserstoff entwickelt. Die Annahme, daß das Tellur als Tellurwasserstoff oder als Tellurkalium in Lösung geht und durch den anodisch entwickelten Sauerstoff oder durch den Luftsauerstoff daraus wieder abgeschieden wird, ist nach den Untersuchungen von E. Müller und Lucas[218]) nicht ganz zutreffend, obgleich dieser Vorgang in geringem Maße auch stattfindet. Sie nehmen vielmehr an, daß das Tellur hauptsächlich als einwertiges Ion in Lösung geht und dann in elementares Tellur und zweiwertiges Tellurion zerfällt:

$$2\,Te + 2\ominus \rightarrow Te_2''$$
$$Te_2'' \rightarrow Te + Te''.$$

Zur Auflösung von 1 Grammatom Tellur wird nach dieser Gleichung 1 F verbraucht. Beim Vergleich der aufgelösten Tellurmenge mit der im Coulometer abgeschiedenen Silbermenge ergaben sich Werte zwischen 1 und 2 Äquivalenten:

Dauer Min.	Ag im Coulometer geschieden g	Stromstärke aus Zeit und Ag Amp.	Verlust der Tellurkathode g	Verhältnis des niedergeschlagenen Ag zum aufgelösten Te	Wertigkeit, mit der das Te in Lösung ging
3840	0,1510	0,0006	0,1296	1,165	1,371
97,3	0,0115	0,0018	0,0092	1,250	1,471
81	0,0125	0,0023	0,0080	1,563	1,838
60	0,0133	0,0033	0,0121	1,099	1,293
45	0,0140	0,0046	0,0143	0,979	1,152
30	0,0165	0,0082	0,0169	0,976	1,115
25	0,0175	0,0104	0,0167	1,048	1,233
28	0,0225	0,0120	0,0207	1,087	1,279
20	0,0174	0,0130	0,0168	1,036	1,218

Es kann also elementares Tellur auch ohne Einwirkung von Sauerstoff auftreten. Da aber auch Tellurwasserstoff oder zweiwertiges Tellurion vor-

handen ist, so wird auch Sauerstoff eine Tellurausscheidung bewirken. Für das Vorhandensein von Tellurwasserstoff nach Zerstäubung in rein wässerigen Lösungen spricht unter anderem auch der Geruch, der dem des Schwefelwasserstoffes ähnelt. Bei der Zerstäubung des Tellurs in alkalischer Lösung erhält man prachtvoll rubinrote Lösungen von Alkalipolytelluriden, die man sich durch Anlagerung von neutralen Telluratomen an ein zweiwertiges Telluranion $(n-1)\,Te + Te'' \rightarrow Te_n''$ entstanden denken kann. Für die Bildung des Ditellurids kommt aber auch direkte kathodische Bildung nach $2\,Te + 2 \ominus \rightarrow Te_2''$ in Betracht.

In sauren Lösungen erfolgt die Tellurzerstäubung bei geringer Spannung sehr schwer, weil dort die Entladung der Wasserstoffionen $2\,H^{\cdot} + 2 \ominus \rightarrow H_2$ leichter vor sich geht als die Ionisierung des Tellurs, während es in neutralen oder alkalischen Lösungen umgekehrt ist. Verwendet man jedoch hochprozentige Schwefelsäure als Elektrolyten und eine Spannung von 110 bis 220 Volt, so erhält man nach Ernyei [164]) reichliche Mengen von Tellurwasserstoff, bei -15^0 bis -20^0 sogar bis 95 Proz. [280]).

Wie Müller und Nowakowski [219]) weiter gezeigt haben, hängt bei der kathodischen Zerstäubung des Tellurs in alkalischen Lösungen das Verhältnis des freien Tellurs zum Tellurid von der Konzentration des Alkalis ab. In 40proz. Natronlauge z. B. tritt, wie auch Le Blanc und Warth [220]) beobachteten, keine Spur von Tellurstaub auf. Einen Überblick über die Abhängigkeit der gelösten Tellurmenge vom Alkaligehalte gibt folgende Tabelle.

Lösung	g Ag im Coulometer	g gelöstes Tellur	Ag : Te	Wertigkeit
0,1 n KOH	0,0234	0,0266	0,879	1,039
1 n	0,0441	0,0482	0,915	1,081
1 n	0,0283	0,0319	0,89	1,052
1 n	0,0222	0,0224	0,991	1,171
2 n	0,0249	0,0285	0,874	1,033
4,8 n	0,0266	0,0277	0,96	1,134
9,5 n	0,0331	0,0307	1,078	1,274
9,6 n	0,0284	0,0259	1,100	1,300

Die Beobachtung, daß Tellur in Kalilauge einwertig in Lösung geht, wurde von Reichinstein [246b, 344]), sowie von Kasarnowsky [364]) vollkommen bestätigt.

Bei der anodischen Auflösung geht Tellur nach Le Blanc und Warth [220]) in 1-n KOH vierwertig in Lösung:

$$Te + 4 \oplus \rightarrow Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}.$$

Dieses vierwertige Telluranion setzt sich dann weiter mit OH' größtenteils zu TeO_3'' um:

$$Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,OH' \rightarrow TeO_3'' + 3\,H_2O.$$

Reichinstein [344]) und Kasarnowsky [364]) können den Befund Le Blanc's bestätigen und finden bei einer Bestimmung der anodischen Wertigkeit des Tellurs in 1-n-Salzsäure, bezogen auf die Gewichtszunahme einer Cu-Kathode, den Mittelwert 3,92. In sauren Lösungen bleibt das $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ aus Mangel an OH-Ionen größtenteils als solches erhalten, entsprechend der Bildung von z. B. $TeCl_4$, dessen Hydrolyse durch den Cl-Iongehalt zurückgedrängt ist.

Das Verhalten von Tellurelektroden in Kalilauge bei Anwendung von Wechselstrom hat Le Blanc untersucht. In 1-n-KOH ging in der Kälte so gut wie kein Tellur in Lösung, ebensowenig in der Wärme; in beiden Fällen bedeckten sich aber die Elektroden mit einer schwärzlichen Tellurstaubschicht. In konzentrierter 10-n-KOH dagegen trat bald Rotfärbung ein, während die Elektroden blank blieben. Über die Abhängigkeit des Tellurverlustes von der Wechselzahl bei 100° und 0,1 Amp./cm² gibt folgende Tabelle Auskunft.

Wechsel in 1 Minute	g Cu im Coulometer abgeschieden	Gewichtsverlust der Te-Elektroden in 10-n-KOH bei 100° und 0,1 Amp. cm²	
		g	Proz.
22000	0,0550	0,0046	2,8
8000	0,0616	0,0094	4,9
4035	0,044	0,0156	11,8
2056	0,054	0,0186	11,5
1000	0,0554	0,0264	15,9
500	0,0586	0,0348	19,8
125	0,0656	0,0568	28,8
12	0,030	0,0736	81,6

Die Rotfärbung, d. h. Bildung von Polytelluriden, an beiden Elektroden beweist, daß die durch einen Stromstoß gelöste Tellurmenge durch den Gegenstoß nicht völlig wieder ausgefällt wird und daß an jeder Elektrode sowohl positive wie negative Tellurionen gebildet werden.

Die bisher gemessenen Werte für die Potentialdifferenz[344]) von Tellurelektroden gegen tellurhaltige Lösungen erscheinen wenig zuverlässig, da nur wenig Gewicht darauf gelegt worden ist, daß die Potentialdifferenz unter anderem auch von der benutzten Tellurmodifikation abhängt. Euler[213]) nimmt für die Kette

Te | gesätt. Lsg. an telluriger Säure | 1-n-KCl, HgCl | Hg

die EK 0,00 Volt an, obwohl er mit Tellurpräparaten verschiedener Herkunft bald höhere, bald niedrigere Werte erhielt.

Für die Kette Te | $TeCl_2$ 0,1 | 1-n-KCl, HgCl | Hg haben Lorenz und Egli[175]) die EK 0,19 Volt gefunden, während Euler für dieselbe 0,15 Volt fand und annimmt, daß die Verschiedenheiten der Potentiale der Tellurelektroden von kleinen, schwer zu beseitigenden Verunreinigungen herrühren. Wahrscheinlicher ist es aber wohl, daß das Tellur der Elektroden noch amorph, oder zum Teil amorph und zum Teil kristallinisch, oder ein Gemenge mehrerer kristallinischer Modifikationen war.

Auch Le Blanc[227]) erhielt schwankende Ergebnisse bei der Messung der Potentialdifferenzen von Tellur gegen 1-n-KOH, die mit telluriger Säure oder mit Te'' versetzt worden war. Immerhin ergab sich aber, daß mit abnehmender Konzentration an positiven Tellurionen der negative Wert des Potentiales anstieg. Puschin[242a]) hat das Potential des Tellurs gegen einige Metalle wie Cu, Ag gemessen.

Mit der Bestimmung der Potentiale Te | Te_2'' und Te | $Te^{\cdots\cdot}$ haben sich eingehend Reichinstein[246b, 344]) und auf seine Veranlassung dann auch Kasarnowsky[364]) beschäftigt. Die Elektrolytlösungen wurden durch anodische

Auflösung von Tellur in Salzsäure als $TeCl_4$-Lösungen, oder durch kathodische Auflösung von Tellur in Kalilauge als K_2Te_2-Lösungen gewonnen. Ihr Tellurionengehalt wurde mittels eines bei der Auflösung eingeschalteten Cu-Voltameters berechnet. Die Messungen wurden bei 19—20° ausgeführt. Bei der Bestimmung des Potentials Te | Te_2'' wurde gegen die alkalische Pt | H_2 | KOH-Kette gemessen, wobei folgende Ergebnisse erhalten wurden:

$C_{Te_2''}$	C_H · in Pt | H_2 | KOH	EMK gemessen	ε_h	$_0\varepsilon_h$
0,00041	$1{,}09 \cdot 10^{-14}$	+ 0,0871	— 0,719	— 0,817
0,00139	$1{,}13 \cdot 10^{-14}$	0,0721	0,735	0,817
0,00151	$1{,}13 \cdot 10^{-14}$	0,0714	0,736	0,817
0,00170	$1{,}09 \cdot 10^{-14}$	0,0676	0,739	0,819
0,00171	$1{,}09 \cdot 10^{-14}$	0,0662	0,738	0,818
0,00315	$1{,}09 \cdot 10^{-14}$	0,0578	0,748	0,820
0,00493	$1{,}59 \cdot 10^{-14}$	0,0447	0,751	0,818
0,00588	$1{,}45 \cdot 10^{-14}$	0,0443	0,754	0,818
0,00588	$1{,}13 \cdot 10^{-14}$	0,0527	0,754	0,818
0,00714	$1{,}15 \cdot 10^{-14}$	0,0406	0,755	0,817
			Mittel	— 0,818 ± 0,002

Unter ε_h stehen die in Bezug auf 1-n-H˙-Konzentration der Bezugselektrode umgerechneten Daten der in der vorhergehenden Spalte unmittelbar beobachteten Messungen in Volt, unter $_0\varepsilon_h$ stehen die auf folgende Kette umgerechneten Werte:

$$Te \mid 1\text{-n}\, Te_2'' \mid 1\text{-n}\, H^{\cdot} \mid H_2 \mid Pt.$$

Hierbei führt die Anwendung der Nernst'schen Gleichung der Konzentrationsketten zu Werten, die trotz des großen Konzentrationsunterschiedes nur wenig vom Mittelwerte —0,818 abweichen. Daraus ergibt sich, daß das K_2Te_2 bis zu einer Konzentration von 0,0072 normal praktisch vollständig dissoziiert ist.

Rechnen wir schließlich den Wert des Normalpotentials auf das Grammformelgewicht Te_2'' um, so ergibt sich

$$_0\varepsilon_{h\, Te \rightarrow Te_2''} = -0{,}827 \text{ V}.$$

Die Umrechnungen Kasarnowsky's[364]), die zu etwas anderen Werten führen, sind nicht ganz einwandfrei.

Bei der Bestimmung des Potentials Te | Te˙˙˙˙ wurde auf elektrolytischem Wege eine Lösung von $TeCl_4$ in 2,5-n Salzsäure dargestellt, weil in dieser Konzentration die Hydrolyse des $TeCl_4$ genügend zurückgedrängt, eine Assoziation der Te˙˙˙˙- und Cl'-Ionen zu undissoziierten $TeCl_4$ genügend vermieden wird.

Die Messungen wurden gegen die Elektrode Pt | H_2 | 0,1280-n-HC ausgeführt.

C_{TeCl_4}	EMK gemessen	ε_h	$_0\varepsilon_h$
0,0031	+ 0,5667	+ 0,5121	+ 0,5484
0,0042	+ 0,5698	+ 0,5151	+ 0,5494
0,0050	+ 0,5695	+ 0,5148	+ 0,5481
0,0170	+ 0,5776	+ 0,5229	+ 0,5489
0,0309	+ 0,5811	+ 0,5264	+ 0,5483
		Mittel	+ 0,549 ± 0,001

Rechnet man wiederum den Wert des Normalpotentials auf das Grammformelgewicht um, so ergibt sich

$$_0\varepsilon_{h\,Te \rightarrow Te^{\cdots\cdot}} = +0{,}558\ V.$$

Die Zwitternatur des Tellurs offenbart sich unter anderem darin, daß man eine galvanische Kette mit zwei Tellurelektroden

$$Te \mid K_2TeO_3 \text{ in Kalilauge} \mid K_2Te \text{ in Kalilauge} \mid Te$$

aufbauen kann, in der anodisch und kathodisch Tellur stromliefernd in Lösung geht. Dies kann jedoch nur so lange der Fall sein, bis durch die beiderseitige Veränderung der Tellurionen der Potentialsprung $Te/Te^{\cdots\cdot}$ gleich dem Te/Te'' geworden ist; dann tritt Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht muß identisch sein mit dem bei chemischem Kurzschluß, d. h. bei der rein chemischen Einwirkung von Tellur auf Kalilauge erreichten, wobei Tellur unter Bildung von Tellurid und Tellurit in Lösung geht:

$$3\,Te \rightarrow 2\,Te'' + Te^{\cdots\cdot}, \text{ bis}$$
$$[Te'']^2 \cdot [Te^{\cdots\cdot}] = \text{const.}$$

Schließt man also jene Tellurkette kurz, so nimmt an der einen Elektrode die Konzentration von $Te^{\cdots\cdot}$ ab, die von Te'' zu, und an der andern Elektrode geschieht das Umgekehrte, bis beide Elektrolytlösungen identisch geworden sind und damit Gleichgewicht eingetreten ist.

Die EMK einer derartigen Kette, das Polaritätspotential des Tellurs $Te \mid Te_2'' \mid Te^{\cdots\cdot} \mid Te$, haben Reichinstein und Kasarnowsky aus dem Vorgang $Te^{\cdots\cdot} + 2\,Te_2'' \rightarrow 5\,Te$ zu $_\alpha\varepsilon^0{}_k = +0{,}558 + 0{,}827 = 1{,}385$ V berechnet. Hieraus folgt dann das polare Löslichkeitsprodukt $\lambda = [Te^{\cdots\cdot}]\,[Te_2'']^2 = 6{,}2 \cdot 10^{-97}$. Die hydrolytische Konstante des Vorganges $Te^{\cdots\cdot} + 6\,OH' \rightleftharpoons TeO_3'' + 3\,H_2O$ berechnet sich zu $K = \frac{[Te^{\cdots\cdot}]\,[OH']^6}{[TeO_3'']} = 2 \cdot 10^{-47}$. Die Bedeutung dieser Konstanten liegt darin, daß man mit ihrer Hilfe, ferner mit der Polaritätskonstanten des Tellurs und der Dissoziationskonstanten des Wassers die wichtige Konstante der Auflösung des Tellurs in Kalilauge

$$5\,Te + 3\,H_2O \rightleftharpoons 2\,Te_2'' + TeO_3'' + 6\,H^\cdot$$

berechnen kann. Verfügt man aber über letztere, wie es bei den Halogenen der Fall ist, so führt die Kenntnis der Konstanten des Vorganges

$$Te^{\cdots\cdot} + 6\,OH' \rightleftharpoons TeO_3'' + 3\,H_2O$$

zur Berechnung der Polaritätskonstanten.

Das Lösungspotential des Tellurs in 0,1-n-KOH wurde von Müller und Nowakowski[219]) zu 1,07 Volt bestimmt, liegt also höher als diejenigen des Schwefels und des Selens, die 0,53 und 0,804 betragen. In 1-n-KOH fand Le Blanc das Lösungspotential zu rund 1 Volt.

Das Tellur muß auf Grund seines elektrochemischen Verhaltens als das edelste Metalloid betrachtet werden[344, 346]). W. Biltz und Friedrich[323]) schreiben ihm auf Grund seines Verhaltens gegen Chlor sogar Edelmetallcharakter zu.

Das Abscheidungspotential des Tellurs aus seinen Lösungen hat E. Müller[360]) zu analytischen Zwecken zu bestimmen versucht. In einer Lösung von 1,1 g H_2TeO_3 in einem Liter 2 n-Schwefelsäure an mit Te belegten Platinelektroden fand er den Wert —0,08 Volt. Der Verlauf der Stromstärke-Spannungskurven hängt von der Art der Rührung der Lösung, ferner von der Zeit, die man mit der Steigerung der Spannung, mit dem Ablesen der Stromstärke usw. wartet, ab. Aus Tellursäurelösungen konnte kathodisch keine Spur von Te-Abscheidung bemerkt werden, sodaß hier eine elektroanalytische Bestimmung nicht möglich ist.

Die EMK der Kette Te + TeO_2 | $HClO_4$ (0,10—0,24-n) | H_2 hat Schuhmann[382]) bei 25° zu —0,5286, bei 45° zu —0,5213 bestimmt. Er berechnet daraus die freie Bildungsenergie des TeO_2 zu —64320 cal.

Daß Tellur anodisch in der Regel vierwertig in Lösung geht, beweisen auch Versuche von Gallo[225]), in denen er den Gewichtsverlust von Telluranoden beim Durchgang bekannter Strommengen bestimmte; nur in 10proz. Salzsäure, 10proz. KCl- oder KNO_3-Lösung oder in HCl-haltiger 10proz. $Na_4P_2O_7$-Lösung entsprach die aufgelöste Menge sechswertigem Tellur. Viel genauer war die Bestimmung des elektrochemischen Äquivalentes durch Wägung der kathodisch abgeschiedenen Tellurmenge aus einer Lösung von Tellurdioxyd in Flußsäure; sie führte zu Werten des Äquivalentgewichtes zwischen 31,6 und 32,08, entsprechend dem vierwertigen Tellurion.

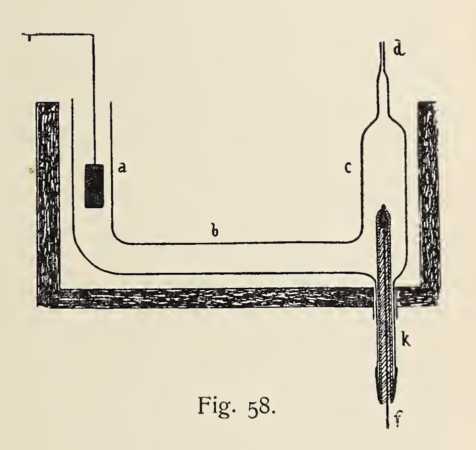


Fig. 58.

Tellurwasserstoff, TeH_2.

Tellurwasserstoff scheint zum ersten Male 1807 von Ritter[4]) bei der kathodischen Auflösung von Tellur in unreinem Wasser in Spuren beobachtet worden zu sein. 1810 hat Davy diese Verbindung zufällig bei der Einwirkung von Salzsäure auf Natriumtellurid erhalten (vgl. auch Magnus[16]). Die Darstellung des sehr zersetzlichen Gases in reinem Zustande ist nicht ganz einfach. Hempel und Weber[280]) fanden bei der Nachprüfung der verschiedenen vorgeschlagenen Verfahren die elektrolytische Darstellung durch kathodische Reduktion von Tellur in Säuren am brauchbarsten. Sie elektrolysierten in ihrem in Figur 58 wiedergegebenen Apparat zwischen einer Platinanode und einer Tellurkathode 38 bis 50proz. Schwefelsäure bei Kühlung mit festem Kohlendioxyd und Äther mit 80 Volt und 3,5—4 Amp. (höchste Stromdichte an der Kathode 22,5 Amp./cm^2). Das entweichende Gas enthielt ungefähr 38 Vol. Proz. TeH_2. Auch Bruylants[333, 343]) wendet ausschließlich die elektrolytische Darstellung, und zwar zuerst ein Diaphragmen-, später ein Glockenverfahren an.

Bei den rein chemischen Verfahren ist der Gehalt des entweichenden Gasgemisches an Tellurwasserstoff sehr viel geringer. Nach Wöhler[13]) wird Aluminiumtellurid schon durch Wasser unter Bildung eines TeH_2-haltigen Gases zersetzt. L. Moser und Ertl[348]) verbessern die Ausbeute hierbei dadurch, daß sie das Aluminiumtellurid in kleinen Anteilen in ausgekochte 4-n Salzsäure fallen lassen und das sich entwickelnde Gas durch Ausfrieren des TeH_2 reinigen. Andere Metalltelluride als Al_2Te_3 und andere Säuren als HCl geben schlechtere Ausbeuten. Divers und Shimose[92]) lösten TeO_2 in Schwefelsäure und ließen Zink darauf einwirken; der entwickelte Wasserstoff enthielt etwas Tellurwasserstoff.

Noch nicht völlig geklärt ist das Verhalten des Tellurs gegen Wasserstoff in der Hitze, wobei Tellurwasserstoff auftreten soll[34, 77, 64]), während Wöhler und Schönlein[32]) solchen nicht nachweisen konnten und auch Hempel und Weber ihn selbst bei Anwendung von Kontaktsubstanzen nur in Spuren beobachteten.

Zur Gewinnung reinen Tellurwasserstoffs wird das mit Wasserstoff verunreinigte Gemisch mit flüssiger Luft gekühlt, wobei sich TeH_2 im festen Zustande abscheidet. Er kann dann umsublimiert werden und bildet nach Bruylants eine grünlich-weiße, nach Dennis und Anderson[309]) aber eine farblose Kristallmasse, die zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit zusammenschmilzt.

Tellurwasserstoff hat große Ähnlichkeit mit Schwefel- und Selenwasserstoff. Er besitzt einen unangenehmen Geruch, der von dem des H_2S wesentlich verschieden und nicht so stark und unerträglich wie der des H_2Se ist; er erinnert an den Geruch von Arsenwasserstoff.

Tellurwasserstoff ist ein sehr unbeständiges Gas, wie denn die Zersetzlichkeit der Wasserstoffverbindungen des S, Se und Te mit steigendem Atomgewichte rasch zunimmt, eine Erscheinung, die auch in den andern Reihen des natürlichen Systems wieder auftaucht. Das Gleichgewicht zwischen Tellurwasserstoff, Tellur und Wasserstoff wird ebenso wie beim H_2S und beim H_2Se stark von der Temperatur abhängen. Da dies auch auf die Zersetzungs- und Bildungsgeschwindigkeit des TeH_2 zutrifft, so ist es zu verstehen, daß einige Forscher je nach der Versuchstemperatur Tellurwasserstoff auffinden konnten, andere aber nicht. Bei höherer Temperatur soll der Tellurwasserstoff beständiger sein, eine Beobachtung, die durch die von Berthelelot und Fabre[113]) bestimmte negative Bildungswärme von 19500 cal unterstützt wird.

Der Siedepunkt des Tellurwasserstoffs liegt nach Ernyei[161]) und nach Dennis und Anderson[309]) bei 0^0, nach Bruylants bei $-1{,}8^0$, während Oddo[321]) die Temperatur -26^0 ohne nähere Begründung angibt. Der Schmelzpunkt liegt nach de Forcrand[184]) bei -48^0, nach Ernyei bei $-54{,}0^0$, nach Dennis und Anderson bei -57^0, nach Bruylants bei -45^0, nach Oddo bei -69^0. In festem Zustande ist der Tellurwasserstoff wahrscheinlich farblos, wird aber infolge seiner Zersetzlichkeit leicht gelblich bis grünlichgelb gefärbt; er schmilzt zu einer, im reinsten Zustande wohl farblosen, meistens aber gelblichen Flüssigkeit. Auch der Dampf besitzt keine Eigenfarbe.

Die Dichte des Tellurwasserstoffgases ist zuerst von Bineau[54]) auf mittelbarem Wege bestimmt worden, indem er das Gas durch erhitztes Zinn zerlegte und keine Volumenvermehrung beobachtete. Nach dem Dumasschen

Verfahren fand Ernyei[161]) die Dampfdichte bezogen auf Wasserstoff im Mittel = 65,1 (berechnet für TeH_2 64,8). Die Dichte des flüssigen Tellurwasserstoffs bei 0^0 und 808 mm Druck ist nach Bruylants 2,65. Von Bruylants[343]) wurde auch die Dampfspannung des flüssigen Tellurwasserstoffs zwischen -60^0 und 0^0 gemessen; beim Tripelpunkt $-45,4^0$ ist die Tension gleich 102 mm.

Die latente Verdampfungswärme des flüssigen Telluwasserstoffs beim Siedepunkt berechnet sich aus der Dampfdruckkurve zu 5,7 cal.

Tellurwasserstoff ist sowohl im flüssigen als auch im gesförmigen Zustande außerordentlich zersetzlich. Jedoch scheint die Geschwindigkeit des Zerfalles an Spuren von Feuchtigkeit gebunden zu sein. Auch gegen Licht, ultraviolette Strahlen ist flüssiger H_2Te empfindlich, kann aber im roten Licht unzersetzt verdampft werden[348]). Im allgemeinen überziehen sich die Wände der Gefäße nach dem Verdampfen des flüssigen Tellurwasserstoffes mit einer dünnen Haut elementaren Tellurs. Gut getrockneter H_2Te soll weder durch Licht noch durch ultraviolette Strahlen zersetzt werden. Nach Bruylants[343]) ist die Zersetzung selbst bei 200^0 noch nicht vollständig. Durch Sauerstoff wird selbst scharf getrockneter Tellurwasserstoff unmeßbar rasch oxydiert. An der Luft verbrennt H_2Te mit blauer Flamme unter Bildung von H_2O und weißen Wolken von TeO_2. Kühlt man die Flamme rasch ab, so scheidet sich Te als solches ab.

In reinem Wasser ist Tellurwasserstoff ziemlich leicht löslich; die farblose Lösung zersetzt sich äußerst leicht an der Luft unter Abscheidung von elementarem Tellur. Eine Lösung von TeH_2 in 95 proz. Alkohol soll sich hingegen längere Zeit unverändert halten. In den wässerigen Lösungen besitzt der Tellurwasserstoff schwach saure Eigenschaften. Eine genaue Bestimmung des Leitvermögens und der Ionenbeweglichkeit des gelösten TeH_2 war bisher wegen der großen Zersetzlichkeit der Lösungen nicht möglich. Bruner[291]) fand in einer angenähert 0,1-n TeH_2-Lösung eine spezifische Leitfähigkeit, die der Dissoziationskonstanten von $k = 2 \cdot 10^{-3}$ entspricht. Er schätzt den Dissoziationsgrad bei dieser Verdünnung zu etwa 50 Proz. Ähnlich fand de Hlasko[333a]) $k = 2,27 \cdot 10^{-3}$. Gelöster TeH_2 ist danach eine ziemlich starke Säure, die mit Basen Salze, die Telluride, zu bilden vermag.

Ein Versuch Kasarnowskys[364]), das Normalpotential Te | Te'' des Monotelluridions zu berechnen, führt zu dem Werte $_0\varepsilon_{hTe \rightarrow Te''} = -0,913$ V, ist aber nicht einwandfrei, da uns sowohl die Löslichkeit des Tellurwasserstoffs in Wasser, als auch die Dissoziationskonstante des Vorgangs $HTe' \rightleftharpoons H + Te''$ unbekannt ist.

Die Alkalitelluride sind in reinem Zustande farblos und in Wasser löslich. Die Telluride der Schwermetalle sind unlöslich. (Über die Darstellung vgl. Tibbals[249a]), Moser und Ertl[348]) und Bruckl[385])). Meistens erscheinen die Telluride dunkel gefärbt, da sich aus ihnen durch Oxydation Tellur abgeschieden hat, das dann unter Bildung von rot bis schwarz gefärbten Polytelluriden wieder aufgenommen wird. Die wässerigen Lösungen der Alkalitelluride sind daher gegen den Luftsauerstoff außerordentlich empfindlich und färben sich unter seinem Einfluß sofort rot infolge Bildung von löslichen Alkalipolytelluriden. Bei längerer Einwirkung von Sauerstoff scheidet sich elementares Tellur ab, und zwar bei ruhigem Stehen in langen, nadelförmigen Kristallen. Durch Säuren werden die Telluride leicht zersetzt; sie haben daher auch versuchsweise zur Darstellung von Tellurwasserstoff gedient, jedoch zersetzt sich der Tellurwasserstoff meist rasch und weitgehend in Te und H_2.

Infolge seiner leichten Zersetzlichkeit wirkt Tellurwasserstoff stark reduzierend. Jod- und Bromlösungen werden rasch entfärbt; über die hierbei entstehenden Reaktionsprodukte ist nichts Näheres bekannt. Beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd von höchstens 1,5 Proz. wird elementares Te in Pulverform ausgeschieden, bei Anwendung stärkeren H_2O_2 wird dieses fein zerteilte Te zu Tellursäure oxydiert[322]. Ferrichlorid wird durch TeH_2 ohne Abscheidung von Te zu Ferrochlorid reduziert. Sauerstoff wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur stark zersetzend auf das Gas unter Tellurabscheidung ein; bei höherer Temperatur tritt Entzündung ein, indem das Tellur mit bläulichem Lichte zu TeO_2 verbrennt. Chlor wirkt ebenfalls sehr heftig unter Bildung von HCl und $TeCl_4$ ein. Leitet man TeH_2 in eine Lösung von $TeCl_4$, so wird elementares Te abgeschieden, entsprechend der Umsetzung zwischen Tellurwasserstoff und einer salzsauren Tellurdioxydlösung:

$$2\,TeH_2 + H_2TeO_3 \rightarrow 3\,H_2O + 3\,Te$$
$$2\,TeH_2 + TeCl_4 \rightarrow 4\,HCl + 3\,Te.$$

Polytellurwasserstoff scheint nach Divers und Shimose[108] zu entstehen, wenn man tellurwasserstoffhaltigen Wasserstoff fortgesetzt in eine Auflösung von Tellurdioxyd in konzentrierter Schwefelsäure einleitet. Zunächst bildet sich elementares Tellur, dann Tellursulfoxyd $TeSO_3$; die charakteristische rote Farbe dieser Verbindung verschwindet bei weiterem Einleiten, während sich ein braunschwarzer, metallglänzender, blätteriger oder kristallinischer Stoff abscheidet, der durch Sauerstoff unter Abscheidung von Tellur zersetzt, auch von Schwefelsäure oxydiert wird. Ob es sich wirklich um Tellurwasserstoff handelt, ist nicht sicher bewiesen.

Von den Polytelluriden sind nur die Alkalisalze in wässeriger Lösung bekannt. Sie zeichnen sich durch tief dunkelrote Farbe und große Empfindlichkeit gegen Sauerstoff aus. Abkömmlinge eines Polytellurschwefelwasserstoffs hat Jaeger[253] erhalten, als er Kaliumtelluritlösungen mit Schwefelwasserstoff fällte und den entstehenden schwarzen Niederschlag in Schwefelbarium auflöste. Es wurde ein Salz von der Zusammensetzung $Ba_3S_7Te_2$ in Form gelber, durchsichtiger, trikliner Nadeln erhalten, deren kristallographische Konstanten $a:b:c = 1{,}6835:1:1{,}5515$, $\alpha = 113^0\ 7{,}5'$, $\beta = 124^0\ 13'$ und $\gamma = 77^0\ 39'$ waren.

Organometallverbindungen des Tellurs.

Im Tellurwasserstoff lassen sich beide Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzen. Der Ersatz nur eines Wasserstoffatomes durch eine aliphatische Gruppe unter Bildung von Telluromerkaptanen ist bisher nicht gelungen, wohl aber hat man Tellurophenole erhalten, als man Tellur auf Phenylmagnesiumbromid einwirken ließ. Die Dialkyltelluride bilden sich bei der Destillation von Kaliumtellurid mit ätherschwefelsauren Salzen. Das Dimethyltellurid $(CH_3)_2Te$ ist eine Flüssigkeit von widerwärtigem Geruch, siedet bei 82^0 und ist die Ursache des unangenehmen Knoblauchgeruches, der sich nach der Einführung von geringen Mengen Tellur oder seiner Verbindungen in den Organismus in der ausgeatmeten Luft und im Schweiß usw. kundgibt. Bei dieser bemerkenswerten physiologischen Synthese handelt es sich vielleicht um fermentative Vorgänge, durch welche Gewebeteile bis zur Bildung von Methylgruppen abgebaut werden. Die entsprechende Äthylverbindung siedet bei $137{,}5^0$.

Tellurophenol ist eine orangerote, phenolartig riechende Flüssigkeit die in der Kälte blätterig erstarrt. Das Diphenyltellurid erhält man durch Umsetzung von Tellurdichlorid mit Quecksilberdiphenyl; es siedet bei 182° unter 16,5 mm Druck. Diese Verbindung entsteht auch bei der Umsetzung von $TeCl_2$ mit Phenylmagnesiumbromid[288, 262, 269]. Hierbei bildet sich auch Diphenylditellurid $(C_6H_5)_2Te_2$.

Diese Telluride haben ungesättigten Charakter, wenngleich er nicht so ausgeprägt wie bei den entsprechenden Schwefel- oder Selenverbindungen ist. Sie besitzen erhebliche Neigung, in Verbindungen des vierwertigen Tellurs überzugehen. Bei der Behandlung des Dimethyltellurids mit Salpetersäure bildet sich z. B. das Dimethyltelluroxyd $(CH_3)_2TeO$. Man kennt auch entsprechende Dichloride, Dijodide usw.

Durch Einwirkung von $TeCl_4$ auf Acetylaceton konnten Morgan und Drew[345]) ein Telluracetylacetondichlorid $C_5H_6O_2TeCl_2$ darstellen, das leicht Chlor verliert und dann das Telluracetylaceton $C_5H_6O_2Te$ liefert, das wahrscheinlich bimolekular auftritt. Es bildet goldgelbe Nadeln, die sich bei 145 bis 170° zersetzen.

Die Alkylverbindungen des zweiwertigen Tellurs haben das Bestreben, in solche des vierwertigen Tellurs überzugehen, und lassen sich daher verhältnismäßig leicht in Dichloride, Dijodide, Oxyde, Hydroxyde usw. überführen[335, 344a, b, 363]).

Das Diphenyltellurdibromid $(C_6H_5)_2TeBr_2$ ist nach Pellini[180, 197]) mit der entsprechenden Selenverbindung isodimorph und gehört so zu den wenigen Tellurverbindungen, die mit den entsprechenden Selenverbindungen Mischkristalle zu bilden vermögen. Allerdings enthält die Mischungsreihe eine Lücke. Die Mischkristalle mit 0 bis 51,18 Proz. Diphenylselendibromid treten triklin auf und entsprechen dem triklinen Typus der Tellurverbindung. Die Mischkristalle mit 94,25 Proz. der Selenverbindung kristallisieren rhombisch, in welcher Kristallform die Selenverbindung bisher allein bekannt ist. In rhombischen Kristallen erhält man die Tellurverbindung aus Benzollösung, in triklinen aus Schwefelkohlenstofflösung. Die triklinen Kristalle scheinen gegenüber den rhombischen die beständigeren zu sein, da diese sich bei längerem Liegen verändern, jene aber scheinbar nicht.

Die Dialkyltelluroxyde besitzen schwach basischen Charakter und vermögen daher mit Säuren Salze zu bilden, wie z. B. das Nitrat $(CH_3)_2TeO \cdot HNO_3$. Aus den Lösungen der Oxyde und der Hydroxyde werden durch Salzsäure die Chloride ausgefällt, wie z. B. $(C_2H_5)_2TeCl_2$. Die Dialkyltelluride vermögen auch Alkyljodide zu addieren unter Bildung von Telluroniumverbindungen, die in ihrem Verhalten den Sulfonium- und Selenoniumverbindungen entsprechen.

Sehr bemerkenswert ist, daß nach Vernon[335, 344a, 363]) das Dimethyltelluroniumdijodid in zwei isomeren Formen auftritt, ebenso wie das Dichlorid und das Dibromid und das diesen Salzen zugrunde liegende Dihydroxyd $(CH_3)_2Te(OH)_2$. Vernon nimmt an, daß diese Isomerie ebenso wie die des vierwertigen Platins durch ebene Anordnung der vier Valenzen zu erklären ist:

$$\begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & Te & \\ CH_3 & & OH \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH_3 & & OH \\ & Te & \\ HO & & CH_3 \end{matrix}.$$

Das Triäthyltelluroniumchlorid bildet sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Tellurtetrachlorid. Auch das Grignardverfahren ist zur Darstellung

dieser und ähnlicher Verbindungen sehr geeignet. Die Schmelzpunkte der drei Triäthyltelluroniumhalogenide fallen mit steigendem Atomgewichte des Halogens:

$$(C_2H_5)_3TeCl\ 174^0,\ (C_2H_5)_3TeBr\ 162^0,\ (C_2H_5)_3TeJ\ 92^0.$$

Die Telluroniumjodide vermögen auch Polyjodide zu bilden. Das Trimethyltelluroniumtrijodid bildet purpurfarbene Schuppen, die bei 76,5⁰ schmelzen.

Mit Bromessigsäure liefert das Diphenyltellurid ein Tellurotin, z. B. $(C_6H_5)_2Te(Br)CH_2COOCH_3$, den Methylester des Diphenyltelluroniumbromids. Obwohl diese Stoffe weitgehend den Thetinen und Selenetinen entsprechen, haben sie sich bisher nicht wie diese in optisch aktive Komponenten zerlegen lassen. Dies würde mit der ebenen Anordnung der vier Valenzen des vierwertigen Tellurs in Einklang stehen, da diese keine vollständige Asymmetrie der Molekel und damit auch keine optische Aktivität zulassen würde [386].

Halogenverbindungen.

Die Verbindungen des Tellurs mit den Halogenen weichen von den S- und Se-Halogenen insofern etwas ab, als sie erheblich weniger empfindlich gegen Feuchtigkeit sind. Hierin kommt der schon mehr metallische Charakter des Te zum Durchbruch. Ferner ist bemerkenswert, daß das Tellur keine Verbindungen vom Typus S_2Cl_2 liefert, daß dafür aber Dihalogenverbindungen bekannt sind, welche beim Schwefel und beim Selen fehlen.

Tellurfluoride.

Tellurtetrafluorid, TeF_4. Tellur reagiert energisch mit Fluor unter Bildung weißer fester Produkte, deren Natur weder von Moissan [127]) noch von Prideaux [230]) aufgeklärt werden konnte.

Tellurdioxyd löst sich leicht in Flußsäure auf, wobei sich Tellurtetrafluorid oder eine Tellurfluorwasserstoffsäure bildet. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein farbloser Sirup, aus dem sich milchweiße Warzen von Oxyfluoriden abscheiden. Bei weiterem Erhitzen geben die Massen Wasser und etwas Fluorwasserstoff ab, bis schließlich Tellurtetrafluorid sublimiert und Oxyfluoride zurückbleiben. Aus der fluorwasserstoffsauren Lösung des Tellurdioxyds erhält man nach Metzner [157]) bei -70^0 eine Tellurfluorwasserstoffsäure $HTeF_5$, die mit fünf Molekeln Wasser kristallisiert. Von dieser Säure leiten sich Salze ab, die man leicht durch Einengen von fluorwasserstoffsauren Lösungen des Tellurdioxyds mit Fluoriden oder Metallhydroxyden erhält. Die Alkalisalze sind farblos und kristallisieren gut. Durch überschüssiges Wasser werden sie leicht zersetzt. Wendet man bei der Darstellung dieser Salze einen Überschuß von Tellurdioxyd an, so kristallisiert meist nach Högbom [94]) ein Tetrahydrat $TeF_4 \cdot 4H_2O$ aus.

Telluroxyfluoride. Komplexe Verbindungen von Tellurdioxyd und Tellurtetrafluorid erhielt Metzner [157]) beim Abkühlen von fluorwasserstoffsauren Tellurdioxydlösungen, so bei -20^0 in durchsichtigen Kristallen die Verbindung $2TeF_4 \cdot 3TeO_2 \cdot 6H_2O$, die sich beim Erhitzen in Wasser, Tellurdioxyd und Fluorwasserstoffsäure versetzten. Aus der Mutterlauge kristallisierte noch $TeF_4 \cdot TeO_2 \cdot 2H_2O = \left[Te\genfrac{}{}{0pt}{}{O_2}{F_2}\right]H_2$.

Nach Ditte[76]) absorbiert festes Tellurdioxyd gasförmigen Fluorwasserstoff unter Wärmeentwicklung; über die hierbei entstehenden Produkte ist nichts bekannt.

Tellurhexafluorid, TeF_6 ist bisher das einzige gut erforschte Tellurfluorid. Nachdem Moissan[127]) bei der Behandlung von Tellur mit Fluor weiße, feste, undefinierbare Massen erhalten hatte, stellte Prideaux[230]) das Tellurhexafluorid durch Einwirkung von elektrolytisch dargestelltem Fluor auf Tellur bei — 78° als festen, weißen Stoff dar, der bei wenig höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohr flüssig wird und leicht verdampft.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist Tellurhexafluorid ein Gas von unangenehmem Geruche, der an Ozon und Tellurwasserstoff erinnert. Es ist verhältnismäßig beständig; durch Wasser wird es langsam unter Bildung von Tellursäure zersetzt:

$$TeF_6 + 6H_2O \rightarrow 6HF + H_6TeO_6.$$

Das Molekulargewicht des Tellurhexafluorids ergab sich aus seiner Gasdichte normal zu 239 (berechnet 242). In seinem ganzen Verhalten zeigt das Hexafluorid große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Schwefel- und Selenverbindungen.

	Schmelzp.	Sublimationsp.	krit. Temp.
SF_6	— 56°	— 62°	+ 54°
SeF_6	— 34,5°	— 39°	+ 72°
TeF_6	— 36°	— 35,5°	+ 83°

Da der Siedepunkt des Tellurhexafluorids unter Atmosphärendruck mit dem Schmelzpunkt nahezu zusammenfällt, so ist TeF_6 wie die beiden anderen Fluoride sublimierbar. Die Dichte der flüssigen TeF_6 unter dem Druck seines gesättigten Dampfes fand Prideaux bei — 24° zu 3,025, den Ausdehnungskoeffizienten zwischen — 3,5° und + 51,5° zu 0,032. Die Brechungszahl im gasigen Zustande maß er zu 1,000991.

Tellurchloride.

Tellurdichlorid, $TeCl_2$ entsteht bei der Behandlung von elementarem Tellur oder von Telluriden mit Chlor, ist dann aber häufig durch das Tetrachlorid verunreinigt. Am besten stellt man es nach Michaelis[115]) durch Destillation äquivalenter Mengen von Tellur und Tellurtetrachlorid am Rückflußkühler her.

Lindner und Apolant[374]) haben Tellur bei dunkler Rotglut mit Phosgen behandelt und an den kalten Stellen des Rohres einen sammetschwarzen Beschlag erhalten, den sie als $TeCl_2$ ansprechen. Bei Gegenwart von Ammoniumchlorid bildete sich bei ihrem Versuche eine schwarze, luftbeständige Verbindung, der sie die Formel $(NH_4)_2TeCl_4$ geben.

Thermoanalytisch hat Damiens[365]) im System Te — Cl die Verbindung $TeCl_2$ nicht nachweisen können, möglicherweise deshalb, weil bei den angewandten tiefen Temperaturen zwischen den beiden Komponenten keine Reaktion eintritt. Er glaubt aber, durch Beobachtungen bei der Verdampfung von Te — Cl-Gemischen nachweisen zu können, daß sich bei höheren Temperaturen $TeCl_2$ bildet und flüchtiger als Te und $TeCl_4$ ist. Es soll nach ihm nur im gasförmigen Zustand beständig sein und im festen Zustand in Te + $TeCl_4$ zerfallen.

Im kompakten Zustande bildet das Tellurdichlorid eine schwarze, amorphe Masse, die auf dem Bruche erdig aussieht; fein gepulvert ist es gelbgrün. Nach Michaelis schmilzt es bei 175°, nach Carnelley und Williams[86, 90] aber erst bei 209° zu einer schwarzen Flüssigkeit, die bei 324° (327°) siedet. Die Farbe des Dampfes wird bald als schmutzigrot, bald als purpurfarben, mit einem Stich ins Gelbe, bald als gelb, bald als jodähnlich beschrieben. Diese Widersprüche erklären sich wahrscheinlich dadurch, daß der Dampf des Dichlorids durch den Luftsauerstoff verändert wird, indem sich Tellurdioxyd, freies Chlor und Tellurtetrachlorid bilden. Im Spektrum des Dampfes haben Gernez[62]) und Wüllner[112]) zahlreiche Banden, besonders im Grün und Orange gefunden. Die Dichte des Dampfes wurde von Michaelis[115]) bei der Temperatur des siedenden Schwefels zu 6,6 bis 7,0 (Luft = 1) gefunden (für $TeCl_2$ berechnet 6,88). Bemerkenswert ist, daß das geschmolzene $TeCl_2$ nach Hampe[116]) ein guter Leiter der Elektrizität ist[858]). Das elekrolytische Leitvermögen des $TeCl_2$ bestimmten W. Biltz und H. Voigt[375]) zu $\varkappa_{206} = 0{,}0402$, $\varkappa_{305} = 0{,}151$.

Tellurdichlorid ist ein ziemlich reaktionsfähiger Stoff, da das Tellur das Bestreben hat, in den vierwertigen Zustand überzugehen. So setzt sich $TeCl_2$ mit viel Wasser unter Abscheidung von elementarem Te in tellurige Säure und Salzsäure um:

$$2\,TeCl_2 + 3H_2O \rightarrow Te + H_2TeO_3 + 4HCl.$$

Mit Sauerstoff bilden sich Dioxyd und Tetrachlorid:

$$2\,TeCl_2 + O_2 \rightarrow TeCl_4 + TeO_2.$$

Eine Zwischenbildung von Oxychlorid $TeOCl_2$ ist unwahrscheinlich. An der Luft zieht das Dichlorid Wasser an. In Äther ist es löslich. Durch Säuren und Alkalien wird es in ähnlicher Weise wie durch Wasser unter Abscheidung von Te zersetzt. Nach Berzelius soll diese Umsetzung auch stattfinden, wenn man das Dichlorid mit Natriumkarbonat und trockenem Kalk verreibt. Mit Tellur läßt sich das Tellurdichlorid in jedem Verhältnis zusammenschmelzen und dann durch Destillation wieder voneinander trennen.

Die Elektrolyse des geschmolzenen Tellurdichlorids ist noch nicht geklärt, da sich mehrere Vorgänge nebeneinander abzuspielen scheinen. An der Anode bildet sich scheinbar Tellurtetrachlorid, während sich kathodisch Tellur abscheidet, das dann wieder in der Schmelze aufgelöst wird.

Tellurtetrachlorid, $TeCl_4$. Tellur vereinigt sich in der Wärme sehr leicht mit Chlor. Die zuerst auftretende dunkelbraune Flüssigkeit ist eine Lösung von Tellur in Tellurdichlorid, deren Farbe sich bei weiterer Chlorzufuhr aufhellt, während sich allmählich Tellurtetrachlorid $TeCl_4$ bildet. Beim Fraktionieren erhält man eine schneeweiße, kristallinische Masse. Das Tetrachlorid bildet sich auch sonst verhältnismäßig leicht. So entsteht es bei der Destillation von Tellurdioxyd und Tellur mit S_2Cl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $POCl_3$ usw.[243, 274a]). Der Schmelzpunkt des $TeCl_4$ liegt nach Carnelley und Williams[86, 90]) bei 224°, nach Michaelis[115]) bei 214°. Die orangegelbe Flüssigkeit siedet bei 414° (380°) und entwickelt einen orangeroten Dampf. Die Dampfdichte des vergasten Tellurtetrachlorids ist nahezu normal 9,03 bis 9,22 bei 448°, 8,86 bis 8,47 bei 530°, während sich für $TeCl_4$ 9,93 berechnet. Ob, wie es danach scheint, bei höheren Temperaturen eine Dissoziation in Chlor und Tellurdichlorid anfängt, ist zweifelhaft, da der Dampf des $TeCl_2$ ein charak-

teristisches Absorptionsspektrum aufweist, das beim Tetrachloriddampf nicht beobachtet worden ist[112]). Da andererseits Tellurtetrachlorid durch Feuchtigkeit leicht unter Salzsäureabspaltung zersetzt wird, so sind die zu niedrigen Werte bei den Dampfdichtebestimmungen unschwer zu verstehen.

Die Bildungswärme von $TeCl_4$ beträgt 77377 cal.

Nach Hampe[116]) ist geschmolzenes $TeCl_4$ ein sehr guter Leiter des elektrischen Stromes[358]). W. Biltz und Voigt[375]) bestimmten das elektrolytische Leitvermögen des Tellurtetrachlorids zu $\varkappa_{236} = 0{,}1145$, $\varkappa_{316} = 0{,}203$.

Tellurtetrachlorid besitzt einen Charakter, der weniger an den der Schwefel- und Selenchloride, mehr an den des Antimonchlorids erinnert. Die mehr metallische als metalloide Natur des Tellurs kommt in seinem Tetrachlorid deutlich zum Ausdruck. Tellurtetrachlorid löst sich nur wenig in geschmolzenem Silberchlorid auf, während $TeCl_4$ bis zu 13 Molprozent AgCl aufzulösen vermag. Mit Silber setzt es sich nach W. Biltz und Voigt[375]) nach der Gleichung

$$4\,Ag + TeCl_4 \rightleftharpoons 4\,AgCl + Te$$

zu einem Gleichgewichte um. Es ist nur mäßig flüchtig. Seine Verwandtschaft zum Wasser ist nicht sehr bedeutend. An feuchter Luft zerfließt es allmählich zu einer klaren, gelben Flüssigkeit. Von kaltem Wasser wird es unter Abscheidung von Tellurdioxyd aufgelöst, während es mit heißem Wasser eine klare Lösung gibt. Salzsäure wirkt auf das Tetrachlorid lösend ein. Der Zustand dieser Lösungen ist nicht genügend bekannt, wahrscheinlich liegen mehrere Gleichgewichtszustände nebeneinander vor. In erster Linie setzt sich Tellurtetrachlorid mit Wasser teilweise zu telluriger Säure, Tellurdioxyd und Chlorwasserstoff um. Dann aber bildet der Chlorwasserstoff mit dem Tetrachlorid Anlagerungsprodukte, wie $HTeCl_5$ und H_2TeCl_6. Ob sich durch teilweise Hydrolyse des Tetrachlorids ein Telluroxychlorid bildet, ist noch unentschieden. Diese Gleichgewichte scheinen sich rasch einzustellen, da man zu denselben Lösungen kommt, wenn man $TeCl_4$ in Wasser oder TeO_2 in Salzsäure auflöst.

Die Anwendung dieser Hydrolyse auf die Zerlegung des Tellurs ist bei den Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs eingehend besprochen worden.

Tellurtetrachlorid löst sich auch in Benzol, Toluol, Methylalkohol, absolutem Alkohol usw. auf, nicht aber in Äther[332]). Mit vielen organischen Verbindungen, vor allem mit solchen, die CO-Gruppen enthalten, tritt das Tellurtetrachlorid in Umsetzung ein unter Bildung Te-haltiger organischer Verbindungen[378a]). Bemerkenswert ist das Verhalten der wässerigen Tellurtetrachloridlösungen gegen Äthyläther. Wie Mylius und Hüttner[272]) gefunden haben, kann man $TeCl_4$ aus Wasser nicht wie eine Reihe anderer Metallchloride durch Äther ausschütteln. Wird das Tetrachlorid aber in salzsaurem Wasser gelöst, so geht es in den Äther über. Bei der Auflösung des Tellurtetrachlorids in

	0	1	5	10	15	20 proz. Salzsäure
wurden	0	Spur	0,2	3	12	34 Proz. des Tellurs

in Äther gelöst, wenn 100 ccm der wässerigen Lösung mit 100 ccm Äther geschüttelt wurden. Da Tellurtetrachlorid mit Chlorwasserstoff komplexe Säuren zu bilden vermag, so scheinen diese sich in Äther zu lösen, während das reine Tetrachlorid oder seine Umsetzungsprodukte mit Wasser dazu nicht in der Lage sind.

Tellurchlorwasserstoffsäuren kann man aus der Auflösung von $TeCl_4$ in starker Salzsäure durch genügende Abkühlung erhalten. Man hat so eine Säure $HTeCl_5 \cdot 5H_2O$ in gelben Nadeln gewonnen, von der mehrere Salze bekannt sind. Das Kalium- und das Ammoniumsalz bilden zitronengelbe Kristalle, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Eine Säure H_2TeCl_6 ist im freien Zustande bisher nicht dargestellt worden, wohl aber kennt man verschiedene ihrer Salze; die Alkalisalze sind mit den entsprechenden Salzen der Selenbromwasserstoffsäure, aber auch mit denen der Zinn-, Blei- und Platinchlorwasserstoffsäure sowie der Siliziumfluorwasserstoffsäure isomorph. Es sind hellgelbe, wasserfreie, reguläre Kristalle, die durch Wasser unter Ausscheidung von Tellurdioxyd zersetzt werden. Zu ihrer Darstellung bringt man Tellurtetrachlorid in salzsaurer Lösung mit den entsprechenden Metallchloriden zusammen.

Ähnlich dem Selentetrachlorid vermag auch das Tellurtetrachlorid mit anderen Chloriden Anlagerungsprodukte zu bilden, wie z. B. $TeCl_4 \cdot 2AlCl_3$. Auch andere Additionsprodukte, wie z. B. $TeCl_4 \cdot (C_2H_5)_2O$, sind bekannt. Auch Ammoniak wird bei tiefen Temperaturen unter Bildung der Verbindung $TeCl_4 . 3NH_3$ addiert, während bei höherer Temperatur weitgehende Zersetzung unter Tellurabscheidung eintritt:

$$3\,TeCl_4 + 16\,NH_3 \rightarrow 3\,Te + 2\,N_2 + 12\,NH_4Cl.$$

Wöhler[25]) und Espenschied[43a]) geben an, daß das Tellurtetrachlorid auch bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak absorbiert und dabei in eine voluminöse, grünlichgelbe Masse übergeht, der die Formel $TeCl_4 \cdot 4\,NH_3$ zukommt. Beim Erhitzen scheidet auch dieser Stoff elementares Tellur ab Nach Metzner[152a, 157]) bildet sich $TeCl_4 \cdot 3NH_3$, während Strecker und Ebert[380]) beim Behandeln von feinverteiltem $TeCl_4$ mit trockenem Ammoniak bei 0^0 sogar 6 Moleküle Ammoniak aufnehmen lassen konnten. Diese Ammoniakadditionsprodukte spalten leicht Chlorwasserstoff unter Bildung von Tellurstickstoff ab.

Ebenso wie NH_3 wirkt auch Tellurwasserstoff auf $TeCl_4$ reduzierend ein.

Anlagerungsprodukte mit Schwefeltrioxyd, $TeCl_4 \cdot SO_3$ und $TeCl_4 \cdot 2\,SO_3$, werden bei der Umsetzung von $TeCl_4$ mit Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$ gewonnen[250]), das erste in glänzenden, lichtbrechenden Würfeln, die bei 180^0 zu einer gelben Flüssigkeit schmolzen; beide Verbindungen sind äußerst wasserempfindlich.

Telluroxychloride. Bei tieferen Temperaturen vermag das Tellurdioxyd Chlorwasserstoff zu absorbieren und bildet dann unterhalb -10^0 unter Wärmeentwicklung die Verbindung $TeO_2 \cdot 3\,HCl$, die bei geringer Temperaturerhöhung in $TeO_2 \cdot 2\,HCl$ übergeht. Diese Verbindung soll bis 90^0 beständig sein, darüber aber Wasser abspalten und in ein Telluroxychlorid $TeOCl_2$ übergehen. Eine Untersuchung Lenhers[248]) zeigte indessen, daß dieses Telluroxychlorid nicht existiert. Es konnte weder auf dem angegebenen Wege noch durch Umsetzen von $TeCl_4$ mit TeO_2 erhalten werden.

Tellurbromide.

Tellurdibromid, $TeBr_2$ ist dem Dichlorid sehr ähnlich und wird am besten ebenfalls durch Behandeln des Tetrabromids mit Tellur erhalten, wobei das sich bildende Dibromid nach Berzelius und nach Brauner[122]) in

der Hitze fortsublimiert. Man gewinnt $TeBr_2$ so als schwarzgrüne, kristallinische Masse oder als nadelförmige, mattglänzende Kristalle, die im feingepulverten Zustande eine olivengrüne Farbe besitzen. Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley und Williams[86, 90]) bei 280°, nach Brauner bei 210°. Bei Atmosphärendruck siedet es bei 339°, im Vakuum gegen 280°. Es beginnt jedoch schon viel früher merklich zu verdampfen mit violetten Dämpfen, die sich zu schwarzen Nadeln niederschlagen. Gegen Wasser verhält es sich entsprechend dem Dichlorid, indem es durch viel Wasser unter Abscheidung von elementarem Tellur zersetzt wird, während Tellurtetrabromid oder tellurige Säure in Lösung geht. Nach Brauner löst konzentrierte Weinsäurelösung einen Teil des Tellurdibromids ohne Zersetzung mit grünlichblauer Farbe auf, eine Erscheinung, auf die bei den Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs (S. 820) hingewiesen worden ist.

Zu abweichenden Ergebnissen kam Damiens[342, 349, 350]) bei einer thermoanalytischen Untersuchung des Systems Te + Br. Er fand für das Auftreten der Verbindung $TeBr_2$ in kristallisiertem Zustande keinen Anhaltspunkt, stellte jedoch feste Lösungen zwischen Te und $TeBr_4$ fest. Hingegen glaubte er aus seinen Untersuchungen über die Verdampfung von $TeBr_4$ und Te bei 150°, 220° und 280° den Schluß ziehen zu dürfen, daß das Dibromid im gasförmigen Zustande auftritt. Durch plötzliche Abkühlung dieses Dampfes auf — 80° erhielt er $TeBr_2$ als schokoladenbraunen, amorphen Stoff, der sich in Äther mit grünlichgelber Farbe löste. Sowohl im gelösten wie auch im gasförmigen Zustande besteht nach Damiens ein Gleichgewicht $2TeBr_2 \rightleftharpoons TeBr_4 + Te$. Durch Zusatz von ätherischer Jodlösung bildet sich das Tellurbromojodid $TeBr_2J_2$ in schönen, rubinroten Kristallen. Ganz unverständlich ist die Beobachtung Damiens, daß die Sättigung der beiden ersten Valenzen des Te durch Br weniger Wärme freimacht, als die der beiden letzten.

Tellurtetrabromid, $TeBr_4$. Mit überschüssigem Brom vereinigt sich Tellur zu Tetrabromid. Der Überschuß an Brom kann auf dem Wasserbade mit Hilfe eines indifferenten Gasstromes entfernt werden. Zur Reinigung sublimiert man es nach Brauner[122]) im Vakuum und erhält es so frei von unverändertem Tellur und von etwa vorhandenen Oxybromiden als schön dunkelgelbe Kristallmasse, die bei rascher Sublimation auch feuerrote Farbe zeigt und beim Abkühlen orangegelb wird. Gooch und Peirce[115]) erwärmten Tellurdioxyd mit Kaliumbromid und Phosphorsäure in wässeriger Lösung. Aus der dunkelbraunen Lösung schieden sich beim Einengen rubinrote Kristalle aus, die wahrscheinlich einem wasserhaltigen Tetrabromide entsprachen und beim Erhitzen grüne Dämpfe lieferten.

Der Schmelzpunkt des reinen Tellurtetrabromids ist 380 ± 6°. Die dunkelrote Flüssigkeit siedet zwischen 414 und 427° und liefert einen gelben Dampf, der wahrscheinlich Dissoziationsprodukte enthält. Denn nach Brauner findet beim Sieden unter gewöhnlichem Druck ein Zerfall in Brom und Tellurdibromid statt. Die Dichte des sublimierten Tetrabromids ist 4,310 bei 15°.

Das Tellurtetrabromid ist etwas hygroskopisch und löst sich in wenig Wasser zu einer gelben Flüssigkeit, aus der beim Einengen rubinrote Kristalle erhalten werden, die wahrscheinlich einem wasserhaltigen Tetrabromide entsprechen. Durch viel Wasser wird eine Lösung von Tellurtetrabromid

unter Dioxydabscheidung zersetzt. Durch Zusatz von Bromwasserstoff kann der Bodenkörper wieder in Lösung gebracht werden, sodaß also ein Gleichgewicht vorliegt:

$$TeBr_4 + 2H_2O \rightleftarrows TeO_2 + 4HBr.$$

Versetzt man die Lösung des Bromides nach Brauner mit einer konzentrierten Weinsäurelösung, so tritt teilweise Entfärbung ein, und beim Verdünnen fällt kein Dioxyd aus infolge der Bildung eines Tellurtartrates.

In einer bromwasserstoffhaltigen Lösung scheint das Tellurtetrabromid eine Tellurbromwasserstoffsäure $HTeBr_5$ zu bilden. Bei genügender Abkühlung erhält man die kristallwasserhaltige Säure $HTeBr_5 \cdot 5H_2O$ in schönen orangeroten Kristallen, die bei 20° schmelzen und Bromwasserstoff entwickeln. Auch die festen Kristalle stoßen an der Luft Bromwasserstoff aus; durch Erhöhung des Partialdruckes der Säure, also z. B. in einer Bromwasserstoffatmosphäre, wird diese Zersetzung verhindert.

Von einer andern Säure H_2TeBr_6 leiten sich Salze ab. Die Alkalisalze kristallisieren regulär, sind rotgelb und werden durch viel Wasser ersetzt. Man stellt sie durch Behandeln von Tellurdioxyd in einer Bromwasserstofflösung mit den entsprechenden Bromiden dar[265, 284]). Ebenso wie die Chlorsalze sind auch diese Bromsalze mit den entsprechenden Verbindungen des Selens, Platins usw. isomorph. Mit organischen Basen vermag $TeBr_4$ nach Lowy und Dunbrook[361]) Salze zu bilden, wie z. B. $(C_6H_5\text{-}NH_2)_2 \cdot TeBr_4$.

Telluroxybromide. Tellurdioxyd vermag bei tieferen Temperaturen Bromwasserstoff zu absorbieren und bildet unterhalb —14° eine Verbindung $TeO_2 \cdot 3HBr$ von jodähnlichem Aussehen, die bei geringer Temperaturerhöhung unter Bromwasserstoffabspaltung in $TeO_2 \cdot 2HBr = H_2TeO_2Br_2$ übergeht. Bei 70° soll diese Verbindung Wasser abgeben und in Telluroxybromid $TeOBr_2$ übergehen. Mit Sicherheit ist indessen die Zusammensetzung nicht bekannt, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Verhältnisse ebenso wie bei dem hypothetischen Oxychlorid liegen. Das Telluroxybromid wird als eine hellgelbe Masse beschrieben, die zu einer dunklen Flüssigkeit zusammenschmelzen soll und bei der Destillation in überdestillierendes Tetrabromid und zurückbleibendes Tellurdioxyd zerfällt, ein Verhalten, das auch nicht zugunsten einer einheitlichen Verbindung $TeOBr_2$ spricht.

Tellurjodide.

Tellur und Jod lassen sich in jedem Verhältnis zusammenschmelzen, und man hat früher angenommen, daß sich hierbei die Verbindungen TeJ_2 und TeJ_4 bilden. Indessen wird die Existenz des Tellurdijodids zwar von Hampe, Olivari[252, 305]), Beckmann[289, 293, 306]) u. a. angenommen, von Jaeger und Menke[281, 282]), sowie von Wright[316]) aber bestritten. Die thermische Analyse zeigte in der Erstarrungskurve des Systems Te + J keinen Anhaltspunkt für das Auftreten der Verbindung TeJ_2. Es ist daher zum mindesten zweifelhaft, ob die nach Berzelius beim Abdampfen von Tellur mit Jod zurückbleibende glänzende schwarze Masse das Dijodid ist. Für ein mechanisches Gemisch von Te und J spricht ihr Verhalten gegen Wasser, das nicht einwirkt, während durch Salzsäure oder Ammoniak Tellur abgeschieden wird.

Tellurtetrajodid, TeJ_4, die einzige, mit Sicherheit festgestellte Verbindung zwischen Tellur und Jod, entsteht beim Zusammenschmelzen der Elemente in den entsprechenden Verhältnissen. Auffällig ist die bedeutende Wärmeentwicklung, die dabei beobachtet wird. Olivari[252, 305]) hat die kryoskopischen Verhältnisse bei der Auflösung von Tellur in Jod untersucht und gefunden, daß das Tellur einatomig in Lösung geht, sich wohl eine Verbindung TeJ_2 bildet; der Schluß Olivaris, daß sich Dijodid TeJ_2 bildet, ist allerdings in keiner Weise gestützt. Ihm und Beckmann[289, 293, 306]) entgegen stehen die thermoanalytischen Befunde von Jaeger und Menke[281]), die in der Erstarrungskurve des Systems $Te + J$ nur ein Maximum gefunden haben, das der Zusammensetznng TeJ_4 entspricht. Der Schmelzpunkt liegt bei 259° im geschlossenen Rohr. Der eutektische Punkt $Te + TeJ_4$ liegt bei 165° und entspricht einer Schmelze mit 41 Proz. Te, der zweite eutektische Punkt $(J + TeJ_4)$ liegt dicht beim reinen Jod (mit 3 Proz. Te) bei 108°.

Man kann Tellurtetrajodid durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in den erforderlichen Mengenverhältnissen im zugeschmolzenen Rohr darstellen. Damiens[342]) schmilzt mit überschüssigem Jod und extrahiert dessen Überschuß mit Tetrachlorkohlenstoff. Auch durch Sublimation von Tellur mit überschüssigem Jod kann man es erhalten.

Das reine TeJ_4 bildet kleine, schwarze, glänzende Kristalle oder graphitähnliche Blättchen, deren Dichte 5,05 ist. Jaeger[275]) gibt die Dichte erheblich höher und zuverlässiger zu $D_4^{15} = 5{,}403$ an. Über 100° ist TeJ_4 flüchtig und dissoziierbar. In Äther, Chloroform, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ist es unlöslich, wenig löslich in Alkohol, Azeton und Amylalkohol. Wasser zersetzt es unter Bildung von Jodwasserstoff. Durch Chlor und Brom wird das Jod verdrängt. Durch Alkalien wird Alkalijodid und Alkalitellurit gebildet. Durch gasförmiges Ammoniak entsteht Ammoniumjodid und ein explosibler Stoff.

Mit Jodwasserstoff bildet das Tetrajodid in konzentrierten Lösungen eine Tellurjodwasserstoffsäure $HTeJ_5$, die mit acht Molekeln Wasser kristallisiert und bei 55° schmilzt. Sie ist sehr leicht zersetzlich. Von einer andern Säure H_2TeJ_6 leiten sich Salze ab, die besser bekannt sind; die Alkalisalze sind schwarz und kristallisieren regulär.

Ungewiß ist die Existenz eines Oxyjodids. Nach Ditte[76]) absorbiert Tellurdioxyd bei tieferen Temperaturen Jodwasserstoff; über die hierbei sich bildenden Verbindungen ist nichts Näheres bekannt.

Tellurhexajodid. Ob eine Verbindung TeJ_6 besteht, ist noch unentschieden und zweifelhaft, da die entsprechenden Chloride und Bromide auch nicht bekannt sind. Möglicherweise findet sie sich in kleinen Mengen in der Auflösung von Tellursäure in Jodwasserstoffsäure. Beim Zusammenschmelzen von Tellur mit Jod wird das Hexajodid nicht gebildet.

Cyanverbindungen des Tellurs. In heißen Kaliumcyanidlösungen löst sich Tellur unter Bildung von rötlich gefärbten Flüssigkeiten auf, die vielleicht das Tellurcyankalium TeCNK enthalten, ein Salz, das sich von der hypothetischen Säure TeCNH ableitet. Die Zersetzungsspannung einer 0,1-n KTeCN-Lösung in Wasser und in absoluten Äthylalkohol haben Birckenbach und Kellermann[381]) gemessen. Sie ist in beiden Fällen kleiner als die entsprechender Lösungen von KSCN, KTeCN, KOCN und

K-Salzen der Halogenwasserstoffsäuren. Im Gegensatz zum Selenocyankalium wird das Tellur aus den Lösungen dieses Salzes bereits durch den Sauerstoff der Luft ausgeschieden, ein Verhalten, das zur Trennung des Te vom Se und zu seiner Reinigung benutzt wird.

Das Tellurdicyanid $Te(CN)_2$ erhielt Cocksedge[246]) durch dreitägiges Kochen von 35 g $TeBr_4$ mit 100 g AgCN in 200 ccm Benzol:

$$TeBr_4 + 3AgCN \rightarrow Te(CN)_2 + 3AgBr + CNBr$$

und Extraktion mit Äther in Form farbloser Kristalle der Anlagerungsverbindung $Te(CN)_2 \cdot (C_2H_5)_2O$, aus der der Äther durch Erhitzen im Wasserstoffstrom vertrieben wird. In Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ist das Tellurdicyanid wenig löslich; 1 g löst sich in 60 ccm Äther. Wasser und Alkalien hydrolysieren unter Abscheidung von elementarem Tellur. Durch Erhitzen auf 100° kann man eine Dissoziation in Dicyan und Tellur bewirken. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt Tellurdicyanid mit bläulicher Flamme.

Sauerstoffverbindungen.

Tellurmonoxyd, TeO, dessen Analoga beim Schwefel und Selen fehlen, ist bisher nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit und Sicherheit bekannt. Divers und Shimose[107, 108]) stellten das Monoxyd durch Erhitzen von Tellursulfoxyd $TeSO_3$ im Vakuum auf 180° dar, wobei Schwefeldioxyd entweicht: $TeSO_3 \rightarrow TeO + SO_2$. Doolan und Partington[376]) haben das Monoxyd ebenfalls nach diesem Verfahren erhalten, während Damiens[377]) nur Gemische von Tellur und Tellurdioxyd erhielt.

In geringer Menge erhält man das Tellurmonoxyd auch bei der Behandlung des Sulfoxyds mit Wasser. Es bildet eine schwarze, amorphe Masse, die einen Stich ins Braune besitzt und leicht zerreiblich ist. Beim Drücken nimmt die poröse Masse einen graphitähnlichen Glanz an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Verbindung an der Luft beständig, zerfällt aber beim Erhitzen im Vakuum vollständig in Tellur und Tellurdioxyd, während sie beim Erhitzen an der Luft ganz in TeO_2 übergeht. Durch Feuchtigkeit wird die Oxydation zum Dioxyd stark beschleunigt. Während sich das Monoxyd in wässeriger Suspension unverändert hält, wird es durch verdünnte Säuren langsam zersetzt. Konzentrierte Salzsäure beschleunigt den Zerfall in Tellur und Dioxyd außerordentlich. Gasförmiger Chlorwasserstoff wird von dem festen TeO absorbiert; bei gelindem Erwärmen schmilzt die Masse, worauf Tellurdichlorid fortsublimiert. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es zunächst mit roter Farbe gelöst, was wohl auf die Bildung von Tellursulfoxyd hindeutet; dann scheidet sich kristallinisches Tellursulfat aus:

$$2TeO + 3H_2SO_4 \rightarrow Te(SO_4)_2 + TeSO_3 + 3H_2O.$$

Kaliumpermanganat wirkt auf die wässerige Suspension des Tellurmonoxyds oxydierend ein. Durch kalte Kalilauge tritt nur langsam Zersetzung ein, durch kochende Lauge aber sofortige Tellurabscheidung.

Tellurdioxyd, TeO_2

ist das beständigste Oxyd des Tellurs und entsteht beim Verbrennen des Elementes in Luft oder in Sauerstoff. Gepulvertes Tellur vereinigt sich mit dem Luftsauerstoff auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch

beim Verbrennen tellurhaltiger Mineralien und anderer Stoffe bildet sich Tellurdioxyd, wobei die Flamme charakteristisch fahlbläulichgrün gefärbt wird. Der fortgehende weiße TeO_2-Dampf kondensiert sich in farblosen Oktaedern. Zur Darstellung größerer Mengen eignet sich die unmittelbare Oxydation nicht. Hierzu ist der Umweg der Oxydation mittels Salpetersäure oder mit Chlor zu empfehlen. Auf fein verteiltes Tellur wirkt Salpetersäure von der Dichte 1,15 selbst bei einer Temperatur von -10^0 noch energisch ein, indem sich zuerst ein basisches Tellurnitrat oder tellurige Säure H_2TeO_3 zu bilden scheint. Man trägt am besten das gepulverte Tellur in kleinen Anteilen in die abgekühlte starke Salpetersäure ein, die im großen Überschusse vorhanden sein muß. Dampft man diese Lösung zur Trockne ein, so bleibt mehr oder weniger verunreinigtes TeO_2 in Krusten zurück, während man es beim vorsichtigen Konzentrieren der Lösung in Kristallen erhält. Versetzt man die salpetersaure Tellurlösung mit viel Alkohol, so erhält man das Tellurdioxyd in schönen oktaedrischen Kristallen[37, 43]). Beim Eingießen in kaltes Wasser scheidet sich nach Berzelius zuerst tellurige Säure ab, die bald in Dioxyd übergeht; nach Klein und Morel[101, 105]) aber fällt zuerst ein basisches Nitrat als käseartiger Niederschlag sehr kleiner Nadeln aus, der nach kurzer Zeit in Dioxyd übergeht, eine Umwandlung, die beim Eingießen der salpetersauren Lösung in warmes Wasser sofort erfolgt.

Um die Schwierigkeiten des Auflösens des Tellurs in Salpetersäure zu vermeiden, kann man es auch in Königswasser auflösen oder unmittelbar durch Behandeln mit Chlor in Tellurtetrachlorid verwandeln; dieses läßt sich mit viel kochendem Wasser zu TeO_2 hydrolysieren. Indessen ist das so erhaltene Tellurdioxyd fast immer chlorhaltig.

Ein sehr reines TeO_2 erhält man durch Glühen der Tellursäure, doch ist dieses Verfahren teuer und umständlich.

Tellurdioxyd ist dimorph. Auf nassem Wege kristallisiert es tetragonal in oktaederähnlichen, kleinen, farblosen, diamantglänzenden Kristallen, deren Dichte zwischen 5,67 und 5,90 liegt[47]). Aus dem Schmelzfluß erhält man das Dioxyd in nadelförmigen Kristallen, die wahrscheinlich dem rhombischen (oder monoklinen[128])) System angehören und nach Clarke[83, 84]) bei $12,5^0$ die Dichte 5,756, bei 14^0 die Dichte 5,784 besitzen.

Ganz reines Tellurdioxyd ist farblos, wird aber schon durch geringe Mengen von Tellursäure (wahrscheinlicher von Tellurtrioxyd) gelblich gefärbt. Beim Erwärmen wird TeO_2 mehr und mehr gelb bis zitronengelb und schmilzt bei beginnender Rotglut zu einer dunkelgelben, durchsichtigen Flüssigkeit, die etwas flüchtig ist. Bei heller Rotglut im Vakuum läßt sich das geschmolzene Dioxyd destillieren. Bei der Abkühlung der TeO_2-Schmelze scheinen Umwandlungen einzutreten, die mit großen Wärmetönungen verbunden sind, da die Masse wieder zum schwachen Aufglühen kommen soll.

In Wasser ist Tellurdioxyd nur sehr wenig löslich. Nach Klein und Morel[101, 105]) nehmen 150000 Teile Wasser einen Teil TeO_2 auf. Diese Lösung, welche wahrscheinlich tellurige Säure H_2TeO_3 enthält, rötet Lackmuspapier nicht oder erst nach einiger Zeit. Sie besitzt auch keinen sauren, sondern einen unangenehm metallischen Geschmack. Verdünnte Säuren wirken auf TeO_2 nicht ein. Aus heißer 20 proz. Schwefelsäure läßt es sich umkristallisieren; auch konzentrierte Schwefelsäure nimmt TeO_2 auf. Nach Brauner[111]) löst 20 proz. H_2SO_4 ungefähr 0,7 Proz. TeO_2, 30 proz. 0,85 Proz. und 50 proz. Schwefelsäure 4,4 Proz. TeO_2 auf. Auch stärkere Salpetersäuren

vermögen etwas Dioxyd aufzulösen. Bei diesem Lösungsvorgange scheinen sich Sulfate und Nitrate zu bilden, in starker Salzsäure entsprechend Tellurtetrachlorid. Die Alkalihydroxyde lösen TeO_2 unter Bildung von Salzen der tellurigen Säure, Ammoniak jedoch wirkt darauf nicht ein. Alkalicarbonate werden durch das Dioxyd erst bei längerem Kochen oder beim Zusammenschmelzen zersetzt, sodaß tellurige Säure noch schwächer als Kohlensäure zu sein scheint.

Durch Zusammenschmelzen mit Kaliumnitrat geht das Tellurdioxyd in Kaliumtellurat über. Nach Lenher und Potter[248]) verläuft dieser Vorgang in zwei Abschnitten, indem sich das TeO_2 zuerst in eine gelbbraune Masse verwandelt, die in dem geschmolzenen Nitrat umherschwimmt, vielleicht ein Additionsprodukt aus TeO_2 und Kaliumtellurat ist und allmählich unter Auflösung in Tellurat verwandelt wird.

Durch Wasserstoff und Kohlenstoff wird Tellurdioxyd in der Hitze zu elementarem Tellur reduziert, wie denn der Sauerstoff überhaupt nicht sehr festgehalten wird. Daher wurde TeO_2 bei Rotglut als energisches Oxydationsmittel fur die organische Elementaranalyse empfohlen[346]).

Eigentümlich sind die Verbindungen, die das Tellurdioxyd mit Säuren zu bilden vermag, und die darauf hinweisen, daß der saure Charakter dieses Säureanhydrids nur sehr schwach zur Geltung kommt. Nach Ditte[76]) vermag das Tellurdioxyd ebenso wie SeO_2 in der Kälte Halogenwasserstoff zu addieren. Aus TeO_2 und HCl bildet sich bei -10^0 unter Wärmentwicklung eine Verbindung $TeO_2 \cdot 3HCl$, die merkwürdigerweise hellbraune Farbe besitzt, leicht HCl abspaltet und dabei in $TeO_2 \cdot 2HCl$ übergeht; diese ist bis 90^0 beständig und zerfällt bei noch höherer Temperatur in Wasser, Chlorwasserstoff und Telluroxychlorid. Ähnlich wie Chlorwasserstoff verhält sich Bromwasserstoff, der vom Tellurdioxyd bei -15^0 unter Bildung eines schwarzen, jodähnlichen Stoffes von der Zusammensetzung $TeO_2 \cdot 3HBr$ aufgenommen wird; diese Verbindung zerfällt schon bei -14^0, bei höheren Temperaturen unter Bildung von Telluroxybromid.

Auch Jod- und Fluorwasserstoff werden von TeO_2 aufgenommen, jedoch sind die entstehenden Verbindungen bisher nicht näher untersucht worden.

In starker Salzsäure löst sich Tellurdioxyd auf, wahrscheinlich nach der Gleichung $TeO_2 + 4HCl = TeCl_4 + 2H_2O$, und unter anschließender Bildung von Tellurchlorwasserstoffsäuren. Ein kleiner Teil des Tellurtetrachlorids dissoziiert unter Bildung von $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Kasarnowsky[369]) findet, daß die $Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentration proportional der 4. Potenz der H-Ionen ist. Er nimmt daher an, daß das Dioxyd zuerst in tellurige Säure H_2TeO_3 übergeht, die sich dann auf folgender Gleichung weiter umsetzt:

$$H_2TeO_3 + 4\,H^{\cdot} = Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 3\,H_2O.$$

In einer gesättigten H_2TeO_3-Lösung ist nach Kasarnowsky $[Te^{\cdot\cdot\cdot\cdot}] = 6{,}2 \cdot 10^{-19}$.

Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Tellurdioxyd erhielten Berzelius[127]) und Magnus[16]) eine weiße, amorphe, erdige Masse, der sie die Formel $TeO_2 \cdot 2SO_3 = Te(SO_4)_2$ zuschrieben. Beim Erhitzen zerfiel dieses Tellursulfat in $2TeO_2 \cdot SO_3$ und SO_3. In Salzsäure und warmer Salpetersäure ist Tellursulfat löslich. Ganz sicher ist die Existenz dieser Verbindung nicht, wenngleich Divers und Shimose[103]) sie auch bei der Einwirkung von Tellurmonoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure beobachtet haben wollen.

Genauer untersucht ist das Pyrotellursulfat $2TeO_2 \cdot SO_3$; es scheidet sich beim Erkalten von Lösungen von TeO_2 in heißer wasserhaltiger Schwefelsäure aus (Brauner[122]), Klein und Morel[101, 105])). Zur Darstellung des Pyrotellursulfats fügte Brauner etwas mehr als ein Mol H_2SO_4 zu einer Auflösung von 2 Molen TeO_2 in Salzsäure und erhitzte auf 400°, wodurch glänzende Kristalle von $2TeO_2 \cdot SO_3$ (sechsseitige Prismen[128])) zurückblieben. Bei langsamer Abkühlung erhält man das Pyrotellursulfat in Form von kleinen, farblosen, diamantglänzenden sechsseitigen Prismen des rhombischen Systems, bei rascher Abkühlung in sechsseitigen mikroskopischen Blättchen. Die Dichte beträgt 4,6 bis 4,7. Bei starkem Erhitzen schmilzt das Pyrotellursulfat und gibt Schwefelsäure ab, sodaß schließlich nur Tellurdioxyd übrig bleibt.

Wasser wirkt wegen des schwach basischen Charakters des TeO_2 auf das Pyrotellursulfat stark hydrolysierend ein. Während aber kaltes Wasser nur sehr langsam zersetzt, wird durch heißes Wasser rasche und vollständige Zerlegung in TeO_2 und H_2SO_4 verursacht. Zweifellos bestehen zwischen TeO_2 und H_2SO_4 einerseits, $2TeO_2 \cdot SO_3$ andererseits Gleichgewichte, über die aber bisher nichts bekannt ist. In warmer Salpeter- und Salzsäure löst sich Pyrotellursulfat vollständig.

Die Bildungswärme des Pyrotellursulfats aus den festen Bestandteilen TeO_2 und SO_3 fand Metzner[152a]) zu 29820 cal.

Eine ganz entsprechende Verbindung wie mit Schwefelsäure scheint das Tellurdioxyd auch mit Selensäure zu bilden; jedoch hat Metzner die Verbindung nicht weiter untersucht. Durch Auflösen von TeO_2 in Tellursäure und Eindampfen der Lösung erhielt Metzner ein Pyrotellurtellurat $2TeO_2 \cdot TeO_3$ als weiße, kristallinische Masse.

Über die Konstitution dieser Pyrotellurverbindungen läßt sich bisher nichts aussagen.

Löst man Tellur in starker Salpetersäure auf, so scheiden sich beim Erkalten Kristalle ab, denen Klein und Morel die Zusammensetzung $4TeO_2 \cdot N_2O_5 \cdot 1{,}5H_2O$ zuschrieben. Nach Köthner[174]) liegt hier jedoch ein basisches Tellurylnitrat $2TeO_2 \cdot HNO_3$ vor. Man erhält es, wenn man bei 60 bis 70° Tellur in kleinen Anteilen in Salpetersäure von der Dichte 1,255 einträgt und bei 70 bis 80° verdampft. Die sich ausscheidenden farblosen Kristalle werden mit Salpetersäure und absolutem Alkohol gewaschen und bei 120° getrocknet. Dieses Tellurnitrat ist ziemlich stabil und eignet sich zur Reinigung des Tellurs, wie im Abschnitt über das Atomgewicht des Tellurs ausführlich dargelegt wurde. Erst bei höheren Temperaturen zerfällt es, indem sich rote Dämpfe von Stickoxyden entwickeln und reines TeO_2 zurückbleibt. Durch Wasser wird es ebenso wie das Sulfat unter Abscheidung von TeO_2 hydrolysiert.

Fichter und Schmid[323]) haben durch Auflösen von TeO_2 in 70proz. Überchlorsäure und Abkühlen ein Tellurperchlorat $2TeO_2 \cdot HClO_4$ in feinen, glänzenden, sechsseitigen Blättchen erhalten, die gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich sind und leicht hydrolysieren. Durch Waschen mit Alkohol und Trocknen bei 300° läßt sich die Verbindnng rein darstellen. Beim Glühen hinterbleibt TeO_2.

Durch Einwirkung einer mindestens 0,5 m hohen Salpetersäureschicht auf feingepulvertes Tellur will v. Oefele[339]) ein Tellurnitrit als fleischfarbenes Pulver erhalten haben, das bei 100° getrocknet werden konnte, bei

höheren Temperaturen aber zerfiel. Eine 10proz. Lanolinsalbe dieses Stoffes soll sich gegen Krebsgeschwülste wirksam gezeigt haben.

In starken Weinsäurelösungen vermag sich Tellurdioxyd aufzulösen, und umgekehrt wird durch Weinsäure die Fällung des Dioxyds verhindert. Hageman[332]) erhielt bei der Einwirkung von TeO_2 auf konzentrierte Säurelösungen ein saures Tellurtartrat $Te(HC_4H_4O_6)_4$ und ein saures Tellurcitrat $Te(HC_6H_5O_7)_2$. Mit Bernstein-, Oxal-, Milch-, Äpfel-, Gallus-, Öl- und Stearinsäure konnten entsprechende Tellurverbindungen nicht erhalten werden.

Tellurige Säure.

In der Reihe SO_2, SeO_2, TeO_2 nimmt die Flüchtigkeit mit steigendem Molekulargewichte ab, was wohl darauf hindeutet, daß die Neigung zur Selbstkomplexbildung zunimmt. Im Zusammenhang damit scheint das Hydratisierungsvermögen dieser Verbindungen zu stehen; je größer das Hydratisierungs- und Säurebildungsvermögen, desto kleiner das Komplexbildungsvermögen. Während schweflige Säure von mittlerer Stärke ist und selenige Säure nur wenig dahinter steht, bildet Tellurdioxyd mit Wasser eine sehr schwache Säure, die tellurige Säure $TeO_2 \cdot n\,H_2O$, eine unbeständige Verbindung, die leicht Wasser abspaltet und über die bisher nur wenig bekannt ist. Man gewinnt sie durch Zersetzung ihres Kaliumsalzes in wässeriger Lösung mit verdünnter Salpetersäure in Form weißer, voluminöser Flocken, die mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden. Ferner soll man tellurige Säure erhalten, wenn man eine Auflösung von Tellur in Salpetersäure rasch in kaltes Wasser gießt. Läßt man die salpetersaure Lösung erst einige Zeit stehen, so scheidet sich beim Verdünnen mit Wasser bereits Tellurdioxyd aus. Ob man durch Hydrolyse des Tellurtetrachlorids tellurige Säure erhalten kann, ist ungewiß, da das entstehende Produkt stets chlorhaltig ist und möglicherweise aus Telluroxychlorid besteht.

Tellurige Säure oder auch Tellurdioxyd fällt bei der Verarbeitung tellurhaltiger Kupfererze ab und wird namentlich bei der elektrolytischen Raffination im Anodenschlamm gefunden; dieser wird dann mit Ammoniak extrahiert, wobei sich häufig ein Kupferammoniumtellurit bildet (Oberhelman und Browning[294]).

Nach keinem dieser Verfahren erhält man einen eindeutig definierten Stoff, jedenfalls nicht einen solchen, dem die Formel H_2TeO_3 zugeschrieben werden kann. Dies hängt damit zusammen, daß die tellurige Säure sehr leicht, schon bei 40^0, Wasser abspaltet und infolge ihres Polymerisationsbestrebens komplexe tellurige Säuren zu bilden sucht, die mehr TeO_2 und weniger H_2O als der Formel H_2TeO_3 entspricht, enthalten. Die weißen Flocken, die man aus Kaliumtellurit mittels Salpetersäure erhält und denen Berzelius ohne genügende analytische Grundlagen die Formel H_2TeO_3 gab, lösen sich gut in Wasser auf; die Lösung rötet Lackmuspapier, trübt sich jedoch beim Erwärmen über 40^0 durch Ausscheidung von TeO_2 und reagiert dann nicht mehr sauer. Infolge der Selbstkomplexbildung scheint die tellurige Säure Neigung zu haben, auch in kolloidaler Form in Lösung zu gehen.

Der Geschmack der tellurigen Säure ist bitter und metallisch, nicht sauer, ein Zeichen einer sehr schwachen Säure.

Blanc[331]) findet, daß dem ersten Wasserstoffatom seiner nicht genau definierten tellurigen Säure bei 25^0 eine Dissoziationskonstante $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$, dem zweiten eine solche von $K_2 = 1 \cdot 10^{-3}$ zukommt. W. Deckert[378]) bestimmt an einer sehr sorgfältig hergestellten Lösung von telluriger Säure die Dissoziationskonstante des ersten Wasserstoffatomes durch Leitfähigkeitsmessungen zu $K_1 = 0{,}6 \cdot 10^{-5}$, die des zweiten H-Atomes auf koloriskopischem Wege zu $K_2 = 10^{-9.87}$. Kasarnowsky[369]) wiederum zählt die tellurige Säure zu den schwächsten Basen und er berechnet die „scheinbare" Dissoziationskonstante zu $K_b = [Te^{\cdots\cdot}][OH]^4/H_2TeO_3 = 1{,}5 \cdot 10^{-46}$.

Nach Karve[378b]) reagiert tellurige Säure weder mit Diazoessigester noch gegen Indikatoren und beeinflußt auch nicht die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers. Er faßt sie daher als Pseudosäure im Sinne von Hantzsch auf.

In ihrer einfachsten Form H_2TeO_3 entspricht die tellurige Säure der schwefligen und der selenigen Säure. Sie ist wie diese zweibasisch und vermag daher sowohl normale Salze wie auch Hydrosalze zu bilden. Außerdem bildet sie infolge ihrer Neigung für Selbstkomplexe kondensierte Säuren, wie die pyrotellurige oder ditellurige Säure $H_2Te_2O_5$, tritellurige Säure $H_2Te_3O_7$, tetratellurige Säure $H_2Te_4O_9$, und selbst Salze einer hexatellurigen Säure $H_2Te_6O_{13}$ werden erwähnt. Über diese Säuren im freien Zustande ist so gut wie nichts bekannt.

Die Bildungswärme in verdünnter wässeriger Lösung beträgt nach Thomsen

$$Te + O_2 + n H_2O \rightarrow TeO_2 \cdot n H_2O + 77180 \text{ cal.}$$

In Säuren ist die tellurige Säure leichter löslich als das Anhydrid TeO_2; über ihren Molekularzustand in diesen Säurelösungen ist nichts bekannt. Die salzsaure Lösung der tellurigen Säure scheint mit der wässerigen Lösung des Tellurtetrachlorids identisch zu sein, sodaß ein verwickeltes Gleichgewicht zwischen telluriger Säure, Tellurdioxyd, Wasser, Chlorwasserstoff, Telluroxychlorid und Tellurtetrachlorid vorliegt.

In alkalischem Medium hat die tellurige Säure Neigung, unter Sauerstoffaufnahme in Tellursäure überzugehen, während sie in saurem Medium sich leicht zu elementarem Tellur reduzieren läßt; so durch schwefelige Säure, Bisulfite, Schwefelwasserstoff, durch Salze der hydroschwefligen Säure, durch Hydrazin, Hydroxylamin, durch Metalle wie Zink, Antimon, Eisen, Magnesium, Zinn, Kupfer, Kadmium, Blei und Quecksilber. Auch viele organische Stoffe vermögen reduzierend einzuwirken, wie z. B. Glukose in alkalischer Lösung. Benrath[312]) hat festgestellt, daß tellurige Säure durch Oxalsäure unter dem Einflusse des Lichtes reduziert wird.

Näher bekannt sind die Salze der verschiedenen tellurigen Säuren, von denen vor allem die Tellurite und die Pyro- oder Ditellurite untersucht sind.

Man erhält die Alkalitellurite durch Zusammenschmelzen des Dioxyds mit einer entsprechenden Menge Alkalihydroxyd oder Alkalicarbonat oder auch auf nassem Wege durch Auflösen von TeO_2 oder von telluriger Säure in starken Alkalilaugen. Die normalen Alkalitellurite sind farblos und in Wasser leicht löslich. Die Alkalihydrotellurite werden durch Wasser unter Ausscheidung von Tellurdioxyd in normale Salze verwandelt, was auf die Schwerlöslichkeit des TeO_2 in Wasser zurückzuführen ist. Die wässerigen Lösungen der Alkalitellurite sind leicht zersetzlich und werden schon durch

das Kohlendioxyd der Luft angegriffen. Von Bedeutung ist, daß die Oxydierbarkeit der Tellurite mit der Größe des Selbstkomplexes abnimmt. So werden die normalen Alkalitellurite beim Erhitzen an der Luft auf 450° leicht zu Telluraten oxydiert, bei den Tetratelluriten tritt aber diese freiwillige Oxydation nicht mehr ein (Lenher und Wolesensky[295]).

Bei der Elektrolyse von tellurigsauren Alkalien wird nach E. Müller[206]) kathodisch Tellur abgeschieden, was durch ein Chromatdiaphragma nicht verhindert wird.

Die Tellurite der übrigen Metalle sind in Wasser schwer löslich und werden durch doppelte Umsetzung von löslichen Metallsalzen mit Alkalitelluriten gewonnen.

Sämtliche Tellurite lösen sich leicht in Salzsäure auf. Durch Erhitzen mit Kohlenstoff oder im Wasserstoffstrom erhält man die entsprechenden Telluride.

Bemerkenswert ist, daß die tellurige Säure infolge ihrer Neigung zur Komplexbildung neben den schon erwähnten Isopolysäuren auch Heteropolysäuren zu bilden vermag. Von den komplexen Salzen, welche sich aus Telluriten uud Wolframaten, Molybdaten und Vanadaten zu bilden vermögen, sind bisher nur die Vanadinsäuretellurite näher untersucht worden[236, 242]). Man erhält sie durch Einwirkung der salzsauren Lösung von telluriger Säure auf die alkalischen Lösungen von Vanadinsäure und durch nachfolgende Neutralisation mit Salzsäure (vgl. dieses Handbuch IV_1, 2, S. 1012).

Ester der tellurigen Säure sind bisher nicht bekannt.

Tellurtrioxyd, TeO_3.

Diese bisher nur wenig untersuchte Verbindung entsteht aus der Tellursäure durch Wasserabspaltung. Beim Erhitzen auf 300° und höher nimmt die farblose Tellursäure allmählich gelbe Farbe an und verwandelt sich in eine wasserunlösliche Masse, die aber noch die Kristallform der Tellursäure beibehält. Bei beginnender Rotglut spaltet das so entstandene Trioxyd Sauerstoff ab und geht in Tellurdioxyd über. Die letzten Spuren Wasser haften sehr fest in der gelben Masse. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß sich die Tellursäure unter allmählicher Wasserabspaltung und unter Selbstkomplexbildung in Polytellursäuren von stets größer werdenden Molekeln $H_2Te_nO_{2n+1}$ umwandelt.

Die Dichte des Tellurtrioxyds wurde von Clarke[84]) bei 14,5° gleich 5,07, bei 10,5° gleich 5,08, in einer anderen Probe bei 11° zu 5,11 gefunden.

Das Tellurtrioxyd ist gegen chemische Agentien sehr indifferent, was wohl ebenso wie beim geglühten Eisenoxyd, Chromoxyd, Zinnoxyd und ähnlichen Stoffen auf weitgehende Polymerisation zurückzuführen ist. In kaltem und heißem Wasser ist TeO_3 so gut wie unlöslich. Auch kalte Salzsäure vermag es nicht aufzulösen, sodaß man etwa entstandenes Tellurdioxyd damit entfernen kann. Ebensowenig vermögen heiße Salpetersäure, mäßig konzentrierte Kalilauge TeO_3 in Lösung zu bringen; von sehr konzentrierter Kalilauge aber wird es beim Kochen zu Kaliumtellurat aufgelöst.

Das Tellurtrioxyd spaltet bei hohen Temperaturen Sauerstoff ab, indem es in Tellurdioxyd übergeht. Diese oxydierende Wirkung zeigt sich auch schon beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure, die zu Chlor oxydiert wird, während tellurige Säure oder Tellurtetrachlorid oder -oxychlorid in Lösung geht.

Aus der Verbrennungswärme von Tellur mit Natriumsuperoxyd zu Natriumtellurat berechnet Mixter[259]) die Bildungswärme des Tellurtrioxyds zu $Te + 3O \rightarrow TeO_3 + 83600$ cal, ferner die Bildungswärme des Natriumtellurats zu $Na_2O + TeO_3 \rightarrow Na_2TeO_4 + 124300$ cal.

Tellursäuren.

Das Tellurtrioxyd kann als das Anhydrid der Tellursäuren betrachtet werden, die daraus durch Aufnahme von mehr oder weniger Wasser entstehen und deren Existenz von Döbereiner[17]) 1829 vorausgesagt wurde. Im Zusammenhang mit ihrer geringen elektrolytischen Dissoziation neigen die Tellursäuren stark zur Polymerisation, d. h. zur Bildung von Isopolysäuren, wie auch von Heteropolysäuren. Mit steigender Molekulargröße nimmt die Wasserlöslichkeit der Polysäuren ab, ihre Neigung zur Kolloidbildung aber zu, sodaß man ähnlich wie bei den Zinnsäuren verschiedene Tellursäuren unterscheiden kann, die aber wohl durch Zwischenglieder stetig miteinander verbunden sind.

Zur Gewinnung der Tellursäuren geht man am besten von der tellurigen Säure aus und unterwirft diese der Einwirkung kräftiger Oxydationsmittel. Die älteren Verfahren, wie z. B. die Oxydation des Tellurdioxyds durch Zusammenschmelzen mit Nitraten, oder die Einwirkung von Chlor auf Silbertellurit oder auf Kaliumtellurit, oder die Oxydation von TeO_2 in salpetersaurer Lösung durch Bleidioxyd usw. sind etwas umständlich und liefern nur schwierig genügend reine Produkte. Empfehlenswerter ist das Verfahren von Staudenmaier[141]), die tellurige Säure durch Chromsäure zu oxydieren, wobei man überdies unmittelbar von elementarem Tellur ausgehen kann. Man löst das fein gepulverte Tellur in möglichst wenig verdünnter, heißer Salpetersäure auf und fügt zu der siedenden Lösung allmählich eine verdünnte Lösung von Chromsäure, bis die zugesetzte Chromsäure nach längerem Erhitzen nicht mehr entfärbt wird. Beim Einengen der Lösung scheidet sich auf der Flüssigkeit eine Kristallscheibe ab, die hauptsächlich aus Tellursäure besteht. Diese etwas chromhaltige Tellursäure wird zur Reinigung in heißem Wasser gelöst, zur Reduktion der isomorphen Chromsäure mit einigen Tropfen Alkohol versetzt und durch konzentrierte Salpetersäure ausgefällt. Schließlich wird die so erhaltene Tellursäure noch aus heißem Wasser umkristalliert.

Ein anderes einfaches Verfahren haben Jul. Meyer und Moldenhauer[347]) im Anschluß an ihre Selensäuredarstellung ausgearbeitet. In einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt, der ein eingeschliffenes Steigrohr von 1 m Länge trägt, werden 10 g feingepulvertes Tellur mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure und 3 ccm konzentrierter Salzsäure bis zur völligen Lösung gekocht, nach Bedarf wurde etwas Salzsäure nachgegeben. Zu dieser heißen Lösung von $TeCl_4$ wird in kleinen Anteilen eine Lösung von 9 g $HClO_3$ gegeben, die man durch Behandeln einer ziemlich gesättigten, wässerigen Lösung von 20 g $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ mit Schwefelsäure erhält, wobei ein kleiner Überschuß von Bariumsalz oder von Schwefelsäure für die Reinheit der Tellursäure nicht weiter störend ist. Nach jedem Zusatz von Chlorsäure wird die Lösung aufgekocht und solange geschüttelt, bis die Chlorentwicklung nachgelassen hat, worauf wieder etwas Chlorsäure hinzugegeben wird; auf diese Weise vermeidet man das Auftreten von explosiblen Chloroxyden. Die gelbliche Lösung wird, gegebenenfalls nach Filtration durch Asbest, in einem

Destillierkolben im Vakuum auf dem Wasserbade eingeengt, wobei große Mengen von Chlor entweichen, während die Lösung selbst farblos wird. Wenn sich im Destillierkolben Neigung zur Kristallbildung zeigt, wird die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade weiter eingeengt, die Tellursäure durch Abkühlen oder durch konzentrierte Salpetersäure abgeschieden, abgesogen und im Vakuum zur Entfernung von Chlor, Chloroxyden und Stickoxyden getrocknet. Die Mutterlauge liefert bei weiterer Konzentration noch erhebliche Mengen von Tellursäure, die in gleicher Weise gewonnen und getrocknet werden. Dem so erhaltenen feinkristallinischen, schneeweißen Pulver, das sich in Wasser leicht löst, kommt die Formel H_6TeO_6 zu. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Die Tellursäure tritt in mehreren Modifikationen auf, deren gegenseitige Beziehungen erst teilweise geklärt sind. Sie sind zum Teil kristallisiert, zum Teil amorph; ferner wasserreich, wasserarm und sogar wasserfrei. Schließlich kann man auch noch solche Tellursäuren unterscheiden, die sich leicht und schnell, und solche, die sich nur langsam im Wasser lösen.

Am besten ist die **Orthotellursäure** bekannt, der die Formel $Te(OH)_6$ zugeschrieben werden muß. Zweifelhaft ist die Existenz einer Tellursäure H_2TeO_4, die der Schwefel- und der Selensäure an die Seite zu stellen wäre. Zwischen der Orthosäure H_6TeO_6 und der einfachen Säure H_2TeO_4 stehen, auch nach ihren Formeln, die langsam löslichen Tellursäuren. Von diesen Tellursäuren unterscheiden sich durch ihr chemisches Verhalten die Allotellursäuren, die jedoch bisher nur ungenügend bekannt sind.

Die Orthotellursäure H_6TeO_6 scheint von allen Tellursäuren unter gewöhnlichen Umständen die beständigste zu sein und wird daher auch stets bei der Kristallisation der Tellursäurelösungen erhalten, die nach einem der oben beschriebenen Verfahren gewonnen sind. Im Gegensatz zur Schwefel- und Selensäure tritt sie sechsbasisch auf, wie sowohl das Silbersalz Ag_6TeO_6 als auch ihr Hexamethylester $Te(OCH_3)_6$ beweisen, wenngleich sie mit Alkalien nur Salze von der Zusammensetzung $H_4Na_2TeO_6 = Na_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ und $Na_4H_2TeO_6$ usw. zu bilden vermag. Selbst wenn man der Orthotellursäure die Formel $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ zuschreiben wollte, würde sie unter den Hydraten der Selensäure kein Analogon finden.

Die Orthotellursäure H_6TeO_6 ist dimorph. Die α-Form bildet einfachbrechende, kleine Oktaeder des regulären Systems von der Dichte 3,053 und scheint unter gewöhnlichen Umständen unbeständig zu sein, da sie sich unter Lösungmittteln in die β-Form umwandelt. Diese erhält man beim Umkristallisieren aus verdünnter, warmer Salpetersäure in monoklinen Kristallen von der Dichte 3,071. Die kristallisierte Orthosäure ist diamagnetisch. Die Angaben über die Größe und Leichtigkeit der Abgabe von Wasser beim Erwärmen widersprechen sich, sodaß eine tensimetrische Bestimmung des Dampfdruckes der Säure erwünscht wäre. Bei vorsichtigem Erhitzen unter Wägung des Wasserverlustes kann man wohl bei einem Produkte von der Zusammensetzung H_2TeO_4 stehen bleiben, ohne aber eine Gewähr für dessen Einheitlichkeit zu haben. Bei starkem Erhitzen wird dann weiter Wasser unter Bildung gelben Tellurtrioxyds abgegeben, das schließlich unter Sauerstoffabspaltung in weißes Tellurdioxyd übergeht.

Staudenmaier[141]) hat gefunden, daß Orthotellursäure bei 0^0 mit vier Molekeln Wasser zu kristallisieren vermag. Diese wasserhaltige Säure

$H_6TeO_6 \cdot 4\,H_2O$ geht bei 10⁰ in die wasserfreie Orthosäure über. Das Tetrahydrat bildet tetragonale Kristalle, die schon bei der Wärme der Hand verwittern.

Die Löslichkeit der wasserhaltigen und wasserfreien Orthotellursäure hat Mylius[176]) bestimmt. Die beiden Löslichkeitskurven (vgl. Fig. 59) schneiden sich bei 10^0, so daß hier der Umwandlungspunkt liegt; unterhalb ist das Hydrat, bei höheren Temperaturen die wasserfreie Säure die beständigere Form.

Temp.	0^0	5^0	10^0	15^0
Proz. H_2TeO_4	13,92	17,84	26,21	32,79

bei Sättigung an $H_6TeO_6 \cdot 4\,H_2O$.

Temp.	10^0	18^0	30^0	40^0	60^0	80^0	100^0	110^0
Proz. H_2TeO_4	25,29	28,90	33,36	36,38	43,67	51,55	60,84	etwa 67

bei Sättigung an H_6TeO_6.

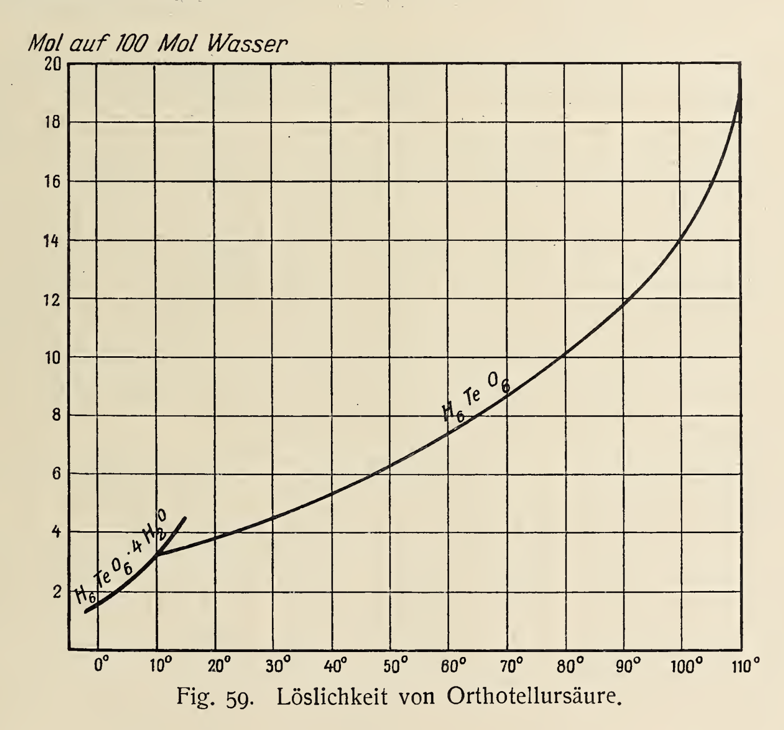


Fig. 59. Löslichkeit von Orthotellursäure.

Aus ihren wässerigen Lösungen wird die Tellursäure durch konzentrierte Salpetersäure oder durch Alkohol wieder ausgefällt. Die Lösungen sind farblos und besitzen keinen sauren, sondern metallischen Geschmack.

Die Orthotellursäure scheint sich in Wasser monomolekular aufzulösen und zeigt nur sehr geringe elektrolytische Dissoziation. Die Molekulargewichtsbestimmungen, die Gutbier nach dem Gefrierpunktsverfahren vornahm, ergaben Molekulargewichte dicht unter dem berechneten Werte 229,6. Indessen ist Gutbiers[179, 181, 186, 193, 208, 210, 211]) Behauptung, daß seine Gefrierpunktsbestimmungen die Formel H_6TeO_6 beweisen, nicht zutreffend, da solche über den Kristall- oder Konstitutionswassergehalt nichts aussagen.

Gefrierpunktserniedrigung der Tellursäure in Wasser.

H_6TeO_6	H_2O	Δ	M
0,3242 g	20,14	0,140°	218,5
0,8715 g	20,14	0,385°	213,8
0,4575 g	20,00	0,190°	228,7
0,3405 g	20,10	0,160°	201,4

Diese Gefrierpunkte lassen erkennen, daß die elektrolytische Dissoziation nur sehr schwach sein kann. Dem entspricht die geringe elektrolytische Leitfähigkeit der Lösungen. Als Mittel aus zwei wenig übereinstimmenden Reihen fand Gutbier bei 25° folgende Werte:

v	4	8	16	32 l/Mol
Molek. Leitf.	0,175	0,219	0,320	0,402 rez. Ohm

Bei derselben Temperatur hat Blanc[334]) die Dissoziationskonstante für das erste Wasserstoffatom zu $K_1 = 6 \cdot 10^{-7}$, für das zweite Wasserstoffatom zu $K_2 = 4 \cdot 10^{-11}$ bestimmt.

Infolge ihrer schwachen Säurenatur läßt sich die Tellursäure nicht gegen Alkali titrieren. Sie ist nicht viel stärker als Schwefelwasserstoff. Mit der noch schwächeren Borsäure zeigt sie eine gewisse Ähnlichkeit darin, daß sie mit Glyzerin stark saure Komplexe zu bilden vermag, die sich mit Phenolphthalein gegen Alkali titrieren lassen (Heberlein[153])). Wegen ihrer großen Schwäche betrachtet Hantzsch[329]) die Orthotellursäure als eine Pseudosäure $Te(OH)_6$, in der infolge ihrer besonderen Konstitution keine ionisierbaren Wasserstoffatome vorhanden sind. Auch der zweibasischen Tellursäure käme demnach nicht die Formel $[TeO_4]H_2$, sondern die Hydroxydformel $TeO_2(OH)_2$ zu.

Die Orthotellursäure H_6TeO_6 reagiert nach Karve[378b]) nicht mit Diazoessigester und spricht auch nicht auf Indikatoren an. Ebensowenig vermag sie die Hydrolysengeschwindigkeit des Rohrzuckers zu beeinflussen, so daß eine Pseudosäure im Sinne von Hantzsch vorliegt.

Die Bildungswärme der Orthotellursäure aus Tellur beträgt 98380 cal, aus Tellurdioxyd 21000 cal, die Lösungswärme in viel Wasser —3350 cal. Die molekulare Neutralitätswärme ist nach Heberlein 13380 cal.

In einigen wenigen Fällen lassen sich sämtliche sechs Wasserstoffatome der Orthotellursäure durch Metalle ersetzen. So ist ein Silbersalz Ag_6TeO_6 bekannt geworden, ferner ein Mercurisalz Hg_3TeO_6. Erheblich leichter geht die Bildung von Salzen vor sich, in denen drei, oder zwei oder nur ein Wasserstoffatom durch Metallatome, im besonderen durch Alkaliatome ersetzt sind[217]). Die Alkalitellurate sind farblos und in Wasser leicht löslich. Sehr beachtenswert ist, daß zwischen den Alkalitelluraten einerseits und den entsprechenden Alkalisulfaten und -selenaten andererseits im allgemeinen keine isomorphen Beziehungen nachgewiesen werden konnten; nur von den sauren Rubidiumsalzen $RbHSO_4$, $RbHSeO_4$ und $RbHTeO_4$ konnten Mischkristalle hergestellt werden[252a, 256]). Die Nichtisomorphie erklärt sich vielleicht durch die Formel H_6TeO_6 für die Säure und z. B. $Na_2H_4TeO_6$ usw. für die Tellurate, gegenüber Na_2SO_4 für die Sulfate usw. Infolge der Schwäche der Tellursäure läßt sich das Alkali in den Salzen titrimetrisch durch Schwefelsäure mit Methylorange bestimmen.

Nach Rosenheim und Jander[338]) sind die Lösungen der Alkalitellurate in Wasser optisch nicht homogen und zeigen die Eigenschaften kolloider

oder halbkolloider Lösungen. So weisen sie z. B. keine bestimmte Sättigungskonzentration auf. Ferner schwankt der Wassergehalt dieser Salze, so daß man wohl auf Adsorptionswasser schließen muß. Beim Einengen erhält man meistens glasige, amorphe Massen, nur aus alkalischen Lösungen kann man kristallisierte Tellurate gewinnen.

Die schon hervorgehobene Neigung der Tellursäure zur Selbstkomplexbildung zeigt sich bei den Salzen in der Bildung von Verbindungen, die man von einer Tetra-, Tri- und Di- oder Pyrotellursäure ableiten kann. Sie entsprechen den hypothetischen Säuren $H_2Te_4O_{13}$, $H_2Te_3O_{10}$ und $H_2Te_2O_7$ und enthalten häufig noch Kristallwasser.

Das Bariumsalz ist im Gegensatz zum Sulfat und Selenat in Wasser ziemlich leicht löslich, hingegen ist $K_2Te_4O_{13}$ unlöslich[343a]).

Von Bedeutung für die Konstitution der Tellursäure ist die Darstellung des Hexamethylesters $Te(OCH_3)_6$, den Pellini[324]) aus Tellursäure und Diazomethan in absolutem Alkohol in Form von weißen, wenig stechend riechenden Blättchen gewonnen hat, die bei 86° bis 87° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen und durch Wasser, Säuren und Alkalien verseift werden.

Die oxydierende Kraft der Tellursäure ist erheblich größer als die der Schwefel- und der Selensäure, und zwar geht sie bei der Oxydation nicht nur in tellurige Säure, sondern unter Umständen sogar in elementares Tellur über. So reduzieren phosphorige und schweflige Säure, Hydrosulfite, Zink, Eisen und Hydrazinsalze bis zum Tellur, die Halogenwasserstoffsäuren unter Abscheidung von Halogen bis zur tellurigen Säure. Im Gegensatz zur Selensäure wird aus der Tellursäure durch Schwefelwasserstoff Schwefel und Tellur abgeschieden. Allerdings schließt Benger[326a]) aus thermochemischen Berechnungen im Gegenteil, daß Tellursäure schwerer als Selensäure zu reduzieren sei. Bei höherer Temperatur und längerer Einwirkung kann er die reduzierende Kraft von H_2S, SO_2, S, Se, Te auf Tellursäure nachweisen. Nach Benrath[212]) wird Tellursäure im Lichte auch durch Oxalsäure reduziert.

Bemerkenswert ist die Wirkung der Tellursäure auf Silber- und Kupferanoden. Jirsa[353, 354]) konnte durch Potentialmessungen beweisen, daß Tellursäure das Potential der in Laugen bis zur Sauerstoffentwicklung polarisierten Kupfer- und Silberanoden erhöht und die auftretenden Oxyde Ag_2O_3 und Cu_2O_3 stabilisiert. Immerhin ist diese Eigenschaft der Tellursäure nicht alleinstehend, da HF, HCl und HBr das Potential einer Platinanode in Schwefelsäure ebenfalls zu erhöhen vermögen. Kuzma[241]) erhielt bei der Elektrolyse einer alkalischen Tellursäurelösung auf einer Silberanode ein Peroxyd, dem er die Zusammensetzung $5\,Ag_2O_3 \cdot Ag_2O \cdot 9\,TeO_3$ zuschreibt; auf einer Kupferanode bildete sich unter gleichen Versuchsbedingungen ein Niederschlag $Cu_2O_3 \cdot CuO \cdot 2TeO_3 \cdot 2\,K_2O$.

Die zahlreichen Heteropolysäuren, die sich von der Orthotellursäure H_6TeO_6 ableiten, sind erst zum geringen Teile näher untersucht worden[247, 264]). Es seien hier nur die Guanidinsalze der Molybdän- und der Wolframsäuretellursäure hervorgehoben, denen nach Rosenheim die Formel

$$(CN_3H_6)_6[Te(MoO_4)_6] \cdot 6\,H_2O$$

und nach Haeberle die Formel

$$(CN_3H_6)_6[Te(WO_4)_6] \cdot 3H_2O$$

zukommt. (Vgl. dieses Handbuch Bd. IV, 1, 2, S. 1010).

Während die Orthotellursäure eine gut charakterisierte Verbindung ist, ist die Existenz der wasserärmeren Tellursäure H_2TeO_4 noch zweifelhaft. Es liegt hierin zweifellos eine Abweichung gegenüber dem Verhalten des Schwefels und des Selens. Die normale Tellursäure H_2TeO_4 soll sich aus der Orthosäure durch vorsichtiges Erhitzen bilden. Heberlein[153]) erhitzte die Orthosäure bei 200° bis 210° im Dampfstrome und erhielt so ein Produkt mit 99 Proz. H_2TeO_4, für dessen Einheitlichkeit indessen durch das Darstellungsverfahren keine Gewähr gegeben ist. Berzelius hat die gesuchte Verbindung durch Erhitzen der Orthosäure auf 160° als weißes, lockeres Pulver erhalten, das im Gegensatz zur Säure H_6TeO_6 in Wasser schwer löslich ist. Nach Mylius[176]) entstehen über 160° aus der Orthosäure anhydrische Formen, die bei 360° in Tellurtrioxyd übergehen. Gutbier bezweifelt die Existenz der Säure H_2TeO_4 und hält jene Produkte für Gemische von Orthotellursäure und Tellurtrioxyd. Eine Entscheidung darüber, ob H_2TeO_4 eine chemische Verbindung ist, läßt sich vielleicht auf tensimetrischem Wege erbringen.

Läßt man nach Mylius auf die kristallisierte Orthotellursäure bei 60° bis 80° konzentrierte Schwefelsäure einwirken, oder dampft man nach Gutbier Tellursäurelösungen bei höherer Temperatur zur Trockne ein, so erhält man einen Rückstand, der nach dem Waschen mit Alkohol und Äther ein weißes Pulver bildet. Die Analysen dieser Pulver deuten auf Verbindungen hin, die zwischen H_2TeO_4 und H_6TeO_6 liegen. Diese Tellursäurehydrate lösen sich in Wasser sehr langsam auf und sind etwas hygroskopisch.

Vielleicht lassen sich diese verschiedenen Abarten der Tellursäure auf Grund von Beobachtungen erklären, die Rosenheim und Jander[328]) gemacht haben. Sie fanden, daß die Orthotellursäure alle Eigenschaften eines Elektrolyten hat und in wässeriger Lösung bei niedrigen Temperaturen monomolekular ist. Bei steigender Temperatur aber tritt infolge der Neigung der Tellursäure zur Selbstkomplexbildung Polymerisation ein und es ergeben sich so je nach den äußeren Bedingungen von Temperatur, Konzentration usw. polymerisierte Tellursäuren verschiedener Teilchengröße, die allmählich die Eigenschaften kolloidaler Teilchen annehmen. Tatsächlich zeigen auch siedende Tellursäurelösungen ein ähnliches Verhalten wie kolloidale Lösungen. Bei fallender Temperatur tritt wieder Entpolymerisierung ein und es kann schließlich wieder kristallisierte Orthotellursäure erhalten werden. Es lassen sich so zwischen den verschiedenen Tellursäuren und den Zinnsäuren weitgehende Vergleiche anstellen.

Eine merkwürdige Abart der Tellursäure, für deren Konstitution sich bisher keine eindeutigen Anhaltspunkte ergeben haben, hat Mylius[176]) aufgefunden, als er Orthosäure in einem geschlossenen Glasrohr bei 140° zum Schmelzen brachte. Es entsteht hierbei eine sirupartige farblose klebrige Masse, die sich mit Wasser in jedem Verhältnis mischt. Die Lösungen dieser Allotellursäure unterscheiden sich charakteristisch von denen der gewöhnlichen Tellursäure, in die sie aber allmählich übergehen. Aus konzentrierteren Lösungen kristallisiert allmählich die Orthotellursäure wieder aus. Die Umwandlung der Allo- in die Orthosäure läßt sich deutlich an der allmählichen Abnahme der zunächst viel größeren elektrolytischen Leitfähigkeit der Lösungen der Allosäure erkennen. In Fig. 60 ist die zeitliche Änderung einer Lösung angegeben, die in einem cm^3 0,089 g

H_2TeO_4 in Form von Allotellursäure enthielt und bei 18° auf ihr Leitvermögen untersucht wurde.

Nach Gefrierpunktsbestimmungen scheint die Allotellursäure komplexer Natur zu sein, so daß sie als ein Anhydrid mehrerer Molekeln Orthosäure [$n\,H_6TeO_6 - m\,H_2O$] betrachtet werden kann. In Anbetracht ihrer großen Verschiedenheit von den oben besprochenen Tellursäurehydraten kommt aber auch die Annahme einer konstitutionell verschiedenen Isopolysäure in Frage, die sich den Molybdänsäure- und Wolframsäuretellursäuren an die Seite stellen kann, etwa von der Formel $H_6[TeO_3(TeO_4)_3]$. Hierfür spricht die stärker saure Natur der Allosäure im Verhältnis zu der schwach sauren Orthosäure.

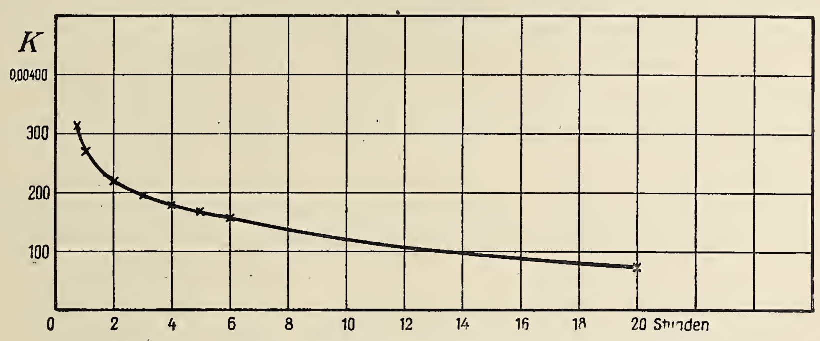


Fig. 60. Änderung des Leitvermögens von Allotellursäure.

Eine wässerige Lösung der Allotellursäure zersetzt Diazoessigester unter Stickstoffabspaltung, wirkt auf die Inversion des Rohrzuckers beschleunigend ein und verändert die Farbe an Indikatoren. Es liegt also eine echte Säure im Sinne von Hantzsch vor [378b]). Die Umwandlung der Allosäure in wässeriger Lösung besteht demnach in Aufnahme von Wasser und Spaltung in einfache Tellursäure. Mylius hat bei dieser Umwandlung eine Volumenänderung beobachtet.

Die auffälligen Unterschiede im Verhalten einer frisch bereiteten 10 proz. Allotellursäurelösung und eine 10 proz. Orthosäurelösung sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

Reagens	Tellursäure	Allotellursäure
Geschmack	süßlich metallisch	sauer
Alkohol	weiße Fällung von H_6TeO_6	keine Fällung
Kongorot	Rotfärbung	Blaufärbung
n-Natronlauge	keine Fällung	weiße Fällung, im Überschuß löslich
Natriumcarbonat	„	weiße Fällung, im Überschuß nicht löslich
Natriumsilicat	„	weiße Fällung
n-Kalilauge	leicht lösliche Fällung	schwer lösliche Fällung
Kaliumcarbonat	„	„
Ammoniak	„	„
Guanidincarbonat	keine Fällung	weiße Fällung
Eiweißlösung	„	„
Natriumthiosulfat	anfangs keine Fällung	Abscheidung von Schwefel, später brauner Niederschlag

Die Allotellursäure verhält sich wie ein Kolloid.

Tellur und Schwefel.

Tellur und Schwefel lassen sich, wie bereits Klaproth und Berzelius gefunden haben, in allen Verhältnissen zusammen schmelzen, ohne daß dabei Verbindungen zwischen diesen beiden nahe verwandten Elementen auftreten (entsprechend einer von Tammann aufgestellten Regel). Aus den Schmelzen kristallisieren Mischkristalle, die bei geringem Te-Gehalt rot gefärbt sind, bei größerem dunkler werden und fast schwarze Farbe annehmen können. Aus den Erstarrungskurven des Systems Te + S finden Pellini[256, 260, 278]), Jaeger[281]) und Chikashigé[273]) übereinstimmend keinen Anhalt für das Auftreten von Verbindungen zwischen den beiden Elementen, aber zwei Reihen von Mischkristallen. Die Kristallform der einen Reihe entspricht der des prismatischen β-Schwefels. Das Eutektikum entspricht einer Temperatur von 109^0 und einem Gehalte von 7 Proz. nach Chikashigé, von 3,9 Te nach Pellini. Nach Pellini existiert noch ein zweites Eutektikum bei etwa 99,5 Proz. Te, das der zweiten Mischkristallreihe entspricht, deren Form mit der der oktaedrischen α-Schwefelkristalle zusammenfällt. Die β-Mischkristalle wandeln sich im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, bei -80^0 aber sofort in die α-Kristalle um. Licht wirkt nach Chikashigé ebenfalls beschleunigend. Der Umwandlungspunkt des Schwefels bei 96^0 wird durch den Tellurgehalt stark herabgedrückt. Der gesättige Mischkristall auf der Tellurseite enthält 2 Proz. S und erfährt keine Umwandlung unterhalb des Erstarrungspunktes. Geschmolzener γ-Schwefel löst bis zu 20 Proz. Te, geschmolzener β-Schwefel bis zu 10 Proz. Te, während fester β-Schwefel nur 2 Proz. Te aufnehmen kann.

Bemerkenswert ist nach Chikashigé die Lichtempfindlichkeit der β-Mischkristalle mit 0,5 bis 2 Proz. Te, die in der schon erwähnten kristallographischen Umwandlung und außerdem in einer Entmischung des Te aus dem α-Mischkristall besteht. Die ursprünglich roten Kristalle werden durch Belichten gelb bis braun, und diese braune Masse läßt sich leicht abwischen, sodaß die nichtbelichteten Teile schließlich erhaben stehen bleiben. Die größte Lichtwirkung wird von Strahlen mit der Wellenlänge $\lambda = 450\ \mu\mu$ ausgeübt. Mischkristalle mit weniger als 0,5 Proz. Te unterliegen dem Einflusse des Lichtes fast gar nicht.

Noch nicht ganz geklärt ist das Verhalten der Gemische von Schwefel und Tellur gegen Lösungsmittel. Tellur an und für sich ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Schwefel-Tellurmischkristalle jedoch gehen darin in Lösung und scheiden beim Einengen auch wieder rotgelb gefärbte Mischkristalle beider Elemente ab. Pellini gelang es auf diese Weise, den roten japanischen (selen- und tellurhaltigen) Schwefel künstlich nachzuahmen.

Auch durch chemische Umsetzungen scheint die Darstellung von Schwefel-Tellurverbindungen nicht möglich zu sein. Man erhält allerdings, wenn man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von telluriger Säure einleitet, einen Niederschlag von der Zusammensetzung TeS_2, der anfangs rot ist, rasch braun bis schwarz wird, unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt und dann eine bleigraue Farbe besitzt. Ein bestimmter Schmelzpunkt konnte aber nicht beobachtet werden, was gegen seine Auffassung als chemische Verbindung spricht. Die Schmelze erstarrt zu einer halbmetallisch glänzenden, leicht pulverisierbaren Masse, die den elektrischen Strom nicht leitet. Aus diesem

Produkt nun läßt sich der Schwefel mehr oder weniger leicht, je nach den Umständen, durch Schwefelkohlenstoff ausziehen. Snelling[283]) hat z. B. beobachtet, daß im Augenblicke der Fällung nur die Hälfte des S in CS_2 löslich ist, sodaß ein Stoff von der Zusammensetzung TeS zurückbleibt, den er als chemische Verbindung betrachtete. Beim Erhitzen soll sich dieses Tellursulfid augenblicklich zersetzen, sodaß dann auch die zweite Hälfte des Schwefels extrahiert werden kann. Hageman[332]) wiederum nimmt an, daß sich bei der Einwirkung von H_2S auf TeO_2 in salzsaurer Lösung zuerst das Disulfid TeS_2 bildet, das aber nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig sein und sehr leicht in seine Bestandteile zerfallen soll. Die Existenz des Tellurmonosulfids wird von Hageman[332]) bestritten und wohl nicht mit Unrecht. Andererseits sind seine Beweise für das TeS_2 auch nicht durchschlagend.

Danach sind die Verbindungen TeS und TeS_2 bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen, und die wechselnde Löslichkeit des Schwefels aus den Reaktionsprodukten zwischen Schwefelwasserstoff und telluriger Säure läßt sich auch durch Adsorption, mechanische Einschlüsse usw. genügend erklären. Wir haben es mit einem mehr oder weniger innigen Gemisch der beiden Elemente zu tun, eine Erscheinung, die auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf selenige Säure und bei der Reduktion der schwefligen Säure durch H_2Se beobachtet wird.

Sulfotellurige Säuren, d. h. tellurige Säuren, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, sind im freien Zustande nicht bekannt, da sie sofort in Schwefel- oder Tellurwasserstoff einerseits und Tellursulfide andererseits zerfallen, die aber wegen ihrer Unbeständigkeit sofort Tellur und Schwefel liefern. Dies geschieht z. B. bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Lösungen von telluriger Säure oder bei der Zersetzung von Alkalisulfotelluriten durch Säuren. In beiden Fällen tritt ein Niederschlag auf, der sehr rasch seine Farbe ändert und dann ein Gemenge von elementarem Tellur und Schwefel ist. Etwas genauer bekannt sind die Alkalisalze dieser hypothetischen Säuren, die man durch Sättigen der wässerigen Lösungen von Alkalitelluriten mit Schwefelwasserstoff erhält; da sich etwas Tellur und Schwefel abscheidet, so scheinen sich Salze kondensierter Säuren zu bilden, etwa:

$$3K_2TeO_3 + 9H_2S \rightarrow K_6TeS_5 + 2Te + 4S + 9H_2O.$$

Die Alkalisulfotellurite sind in wasserfreiem Zustande braungelb, kristallwasserhaltig aber hellgelb gefärbt. In Wasser sind sie leicht löslich und zersetzen sich darin unter der Einwirkung der Luft in Thiosulfat und ein Gemenge von Tellur und Schwefel. Die Sulfotellurite der Schwermetalle erhält man durch doppelte Umsetzung von Lösungen der entsprechenden Schwermetallsalze mit denen der Alkalisulfotellurite als schwerlösliche, leicht zersetzliche Substanzen von gelbbrauner Farbe. Aus Kaliumsulfotellurit und Bariumsulfid erhielt Jaeger[253]) in gelben, triklinen Kristallen die Verbindung $Ba_3Te_2S_7$.

In der Tellursäure und den Telluraten scheint sich der Sauerstoff nicht durch Schwefel ersetzen zu lassen. Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf verdünnte Tellursäure erhält man eine kolloïdale Lösung von Schwefel und Selen, die nach Gutbier möglicherweise als Lösung des Tellurtrisulfids zu betrachten ist. Oppenheim[43]) will durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die wässerigen Lösungen der Alkalitellurate die ent-

sprechenden Sulfotellurate z. B. H_2TeS_4 dargestellt haben. Wahrscheinlich sind diese hellgelben Salze jedoch Alkalisulfotellurite.

Tellursulfoxyd, $TeSO_3$ erhält man bei der Einwirkung von absolut trocknem Schwefeltrioxyd auf Tellur[72, 96]) bei 30 bis 35° als zähe, rote Masse, von der man das überschüssige Schwefeltrioxyd abgießen kann[71]). $TeSO_3$ entsteht auch bei der Auflösung von Tellur in konzentrierter Schwefelsäure, ebenso beim Eintragen von Tellurmonoxyd:

$$2TeO + 3H_2SO_4 \rightarrow TeSO_3 + Te(SO_4)_2 + 3H_2O.$$

Tellursulfoxyd bildet eine rötliche, opake, harte Masse, die bei 30° weich wird. Gegen Feuchtigkeit ist sie sehr empfindlich, hält sich aber im geschlossenen Rohre gut[59]). Bei längerem Erwärmen geht die rote Farbe in eine hellrotbraune über, die einer beständigeren Modifikation entspricht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich $TeSO_3$ mit amethystroter Farbe auf[230]). Beim Verdünnen mit Wasser wird der größte Teil des Tellurs als solches ausgefällt, ein geringer Teil wird in Tellurdioxyd verwandelt, während sich Schwefeldioxyd bildet.

Telluropentathionsäure, $H_2TeS_4O_6$ leitet sich von der Pentathionsäure $H_2S_5O_6$ durch Ersatz eines Schwefelatoms durch ein Atom Tellur ab, entspricht der Selenopentathionsäure $H_2SeS_4O_6$ und ist ebenso wie diese im freien Zustande unbekannt. Dagegen hat Norris[234]) das Natriumsalz dieser Säure darstellen können, indem er Tellurdioxyd, Natriumthiosulfat und Salzsäure in wässeriger Lösung aufeinander einwirken ließ:

$$TeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl \rightarrow Na_2TeS_4O_6 + Na_2S_4O_6 + 4HCl + 2H_2O.$$

Durch Alkali wird dieses Salz in Tellur und Natriumtetrathionat zerlegt, ein Verhalten, daß Norris zur Zerlegung des Tellurs zu benutzen versucht hat (vgl. dieses Handbuch S. 835).

Tellur und Selen. Die Frage, ob Tellur und Selen miteinander Verbindungen bilden können oder nicht, ist in ähnlicher Weise wie bei dem System Te + S thermoanalytisch durch Pellini[231, 232]) entschieden worden. Beide Elemente bilden eine lückenlose Reihe von Mischkristallen miteinander, sind demnach isomorph, kristallisieren beide hexagonal-rhomboedrisch und vermögen keine chemischen Verbindungen miteinander einzugehen.

Tellurschwefelkohlenstoff, TeSC bildet sich nach Stock und Praetorius[271, 301]), wenn man einen elektrischen Lichtbogen in gekühltem Schwefelkohlenstoff zwischen einer Tellurkathode und einer Graphitanode längere Zeit überspringen läßt. Die Isolierung des Tellurschwefelkohlenstoffes aus der goldgelben, durch andere Schwefelkohlenstoffverbindungen verunreinigten Lösung gelingt nur bei Ausschluß von Licht und bei Temperaturen unter — 30°. Er riecht schwach stechend und knoblauchartig. Sein Erstarrungspunkt ist — 54°. Die festen Kristalle haben gelblichrote Farbe und schmelzen zu einer leuchtendroten Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen. Bei Zimmertemperatur wird der flüssige Tellurschwefelkohlenstoff blutrot und schwärzt sich rasch unter völliger Zersetzung. Mit Benzol und Schwefelkohlenstoff mischt er sich unter Bildung braunroter bis gelber Lösungen.

Durch Alkohol wird er zersetzt. Bemerkenswert ist die sehr große Lichtempfindlichkeit der Verbindung selbst bei — 50°, die sich auch in den Lösungen bemerkbar macht. Die Lösung in CS_2 liefert mit Brom einen graugelben Niederschlag, der aus $TeBr_4$, etwas Te und C-haltigen Te-Verbindungen besteht. Durch Quecksilber wird den Lösungen der gesamte CSTe entzogen. Die Zusammensetzung der schwarzen Zersetzungsprodukte entspricht annähernd der Formel CTe_2.

Tellurnitrid, TeN bildet sich nach Metzner[157]) bei der Einwirkung von wasserfreiem flüssigem Ammoniak auf Tellurtetrachlorid bei — 15°. Man erhält eine gelbe Masse, in der sich noch Salmiak befindet. Durch vorsichtiges Waschen mit flüssigem Ammoniak und mit Wasser erhält man das Tellurnitrid als schön gelbe, amorphe Masse, die sehr explosiv ist und dabei in Stickstoff und pulverförmiges Tellur zerfällt. Eingehender haben W. Strecker und Ebert[380]) den Tellurstickstoff untersucht, nachdem Damiens[365]) ihn inzwischen vielleicht bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Tellurtetrajodid erhalten hatte. Strecker und Ebert lassen flüssiges Ammoniak auf Tellurtetrahalogenide solange im Extraktionsapparat einwirken, bis die entstandenen Ammoniumsalze aus dem Reaktionsprodukt herausgelöst sind. Sie erhalten so tiefgelbe, amorphe Brocken, die im getrockneten Zustande sehr explosiv sind. Sie nehmen an, daß die Umsetzung nach der Gleichung erfolgt:

$$3\,TeBr_4 + 16\,NH_3 = Te_3N_4 + 12\,NH_4Br.$$

Eine zuverlässige Entscheidung zwischen den Formeln TeN und Te_3N_4 läßt sich bisher noch nicht erbringen.

Physiologisches Verhalten.

Elementares Tellur und unlösliche Tellurverbindungen werden vom lebenden Organismus im allgemeinen nicht aufgenommen. Daher wirkt Tellur als solches auch nicht giftig, soweit bisher bekannt ist. Lösliche Tellurverbindungen werden in kurzer Zeit aufgenommen und weitgehend reduziert. Bei Hunden bewirken größere Gaben von Tellurdioxyd, Natriumtellurit und -tellurat bald Erbrechen und Appetitlosigkeit; das eingegebene Tellur wurde bald im Harn und in den Fäzes, etwas später durch die Lungen in Form der widerlich riechenden Alkyltelluride ausgeschieden. Es konnten recht beträchtliche Dosen ohne dauernde Schädigungen eingegeben werden, was gegenüber der Schädlichkeit der Selenverbindungen überraschend ist. Wird den Hunden weinsaures Tellur subkutan eingespritzt, so folgt Aufregung, Zittern, Lähmung und schließlich der Tod. Die injizierte Tellurverbindung wird rasch reduziert und das unlösliche elementare Tellur lagert sich im Organismus, vor allem in der Nähe der Injektionsstelle, ab. Ein Teil des Tellurs wird in Form knoblauchähnlich riechender Verbindungen ausgeatmet. Beim Menschen zeigen sich geringe, in den Organismus übergegangene Tellurmengen nach kurzer Zeit durch einen widerwärtigen Knoblauchgeruch der ausgeatmeten Luft an. Selbst eingeatmete Tellurverbindungen machen sich auf diese penetrante Weise bemerkbar. In einem Falle[357]), bei dem Tellurdioxyddämpfe, die beim Umschmelzen tellurhaltigen Platins aufstiegen, eingeatmet waren und zu Erkrankungen geführt hatten, verlor sich der Knoblauchgeruch erst nach 8 bis 10 Wochen. Die Ursache dieses Geruches

soll die Bildung von Methyltellurid $(CH_3)_2Te$ im Organismus sein, das sich langsam aus dem durch Reduktion in den Zellkernen abgelagerten Tellur bilden soll. Therapeutisch verwendet wird die schweißherabsetzende Wirkung der tellurigsauren Alkalien.

Die Einwirkung der Tellurverbindungen auf Pflanzen hat Bozo Turina[356]) untersucht. Wie Joachimoglu[337, 351]) festgestellt hat, ist die Empfindlichkeit der Bakterien gegen Tellurverbindungen verschieden. So wird das Wachstum von Typhus coli deutlich verzögert, während Diphteriebakterien unempfindlich sind. Schimmelpilze scheiden aus den löslichen Verbindungen schwarzes Tellur ab, entwickeln daneben aber auch noch einen intensiven, knoblauchähnlichen Geruch, der auf die Bildung von Alkyltelluriden zurückgeführt wird.

Sehr bemerkenswert ist die verschiedene physiologische Wirkung der beiden isomeren Dimethyltellurchloride $(CH_3)_2TeCl_2$, die Vernon[344a]) und Cow und Dixon[355]) aufgefunden haben.

Nachweis und Bestimmung von Tellur.

Tellur und seine Verbindungen geben vor dem Lötrohr auf Kohle einen weißen Beschlag von Tellurdioxyd, der die Reduktionsflamme grün färbt [15, 18, 27, 29, 44]). Eine Te-haltige Flamme scheidet nach Papish[330b]) auf einen hineingehaltenen kalten Gegenstand elementares Te in Form eines glänzenden Metallspiegels ab. Beim Erhitzen von Tellur oder Tellurerzen im offenen Röhrchen sammelt sich im oberen Teile des Röhrchens ebenfalls weißes TeO_2 an, das bei weiterem Erhitzen zu Tröpfchen zusammenschmilzt. Elementares, gepulvertes Tellur wird von konzentrierter Schwefel- oder Selensäure in der Kälte mit roter Farbe gelöst und beim Verdünnen mit Wasser wieder als solches schwarz ausgefällt; beim Erhitzen verschwindet die rote Farbe der Lösung ebenfalls. Selen löst sich dagegen mit grüner Farbe auf. Beim Schmelzen von Tellur mit Kaliumcyanid entsteht Tellurcyankalium oder Kaliumtellurid, das sich in Wasser mit weinroter Farbe löst; durch den Sauerstoff der Luft wird aus dieser Lösung das gesamte Tellur wieder abgeschieden. Da Selen unter den gleichen Umständen als Selenocyankalium in Lösung bleibt, ist auf diesem Wege eine Trennung des Te vom Se möglich. Lösungen von telluriger Säure werden in Gegenwart von Salzsäure durch schweflige Säure zu schwarzem Te reduziert, in Gegenwart von Schwefelsäure aber häufig nicht, sodaß sich Te und Se auch durch dieses Verhalten voneinander unterscheiden. Durch Hydrazin, Hydroxylamin und andere starke Reduktionsmittel wird tellurige Säure ebenfalls als Te ausgefällt. Tellursäure wird in Anwesenheit von Salzsäure ebenso wie tellurige Säure reduziert. Durch Stannochlorid kann man nach Fischer[14]) so noch sehr geringe Mengen telluriger Säure oder Tellursäure in Form von pulverförmigem, schwarzem Tellur nachweisen.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen des Tellurs beruhen sämtlich darauf, daß sich alle Te-Verbindungen in tellurige Säure verwandeln lassen, die man dann durch schweflige Säure, Hydrazin oder andere Reduktionsmittel in elementares Te überführt, das sich unter Innehaltung gewisser Maßregeln zur Verhütung der Oxydation leicht zur Wägung bringen läßt. Unlösliche Telluride werden durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Königswasser zu telluriger Säure oxydiert, Tellursäure wird durch Erhitzen mit starker Salzsäure dazu reduziert. Aus dem unlöslichen $K_2Te_6O_{13}$ kann

das Te durch Reduktion mit Zn + HCl oder besser noch mit Al + KOH ausgeschieden werden[353a]).

Ein maßanalytisches Verfahren zur Bestimmung telluriger Säure rührt von Brauner[129, 131]) her, der diese in salzsaurer Lösung mit Zinnchlorür zu elementarem Tellur[14]) reduzierte und die nicht verbrauchte $SnCl_2$-Menge mit Jod zurücktitrierte. Noch besser vielleicht ist das Permanganatverfahren von Brauner, bei dem tellurige Säure zu Tellursäure oxydiert wird; diese Titration kann sowohl in alkalischer als auch in sauerer Lösung vorgenommen werden; die genaueren Versuchsbedingungen sind bei den Atomgewichtsbestimmungen (S. 854) erörtert worden. Lenher und Wakefield[365a]) oxydieren mit Bichromatlösung. Vgl. dazu auch die titrimetrische Studie von Moser und Miksch[370]). Ein jodometrisches Verfahren zur Bestimmung von Tellursäure haben Gooch und Howland[136]) ausgearbeitet, wobei Tellursäure durch Bromwasserstoffsäure reduziert und das freigewordene Brom in Kaliumjodidlösung geleitet wird, sodaß das abgeschiedene Jod dann gegen Thiosulfat bestimmt werden kann. Bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Tellursäure geht die Reduktion nicht nur bis zur tellurigen Säure, sondern bis zum elementaren Tellur. Vgl. auch Moser und Miksch[370]).

Zur elektroanalytischen Bestimmung der tellurigen Säure löst E. Müller[360]) höchstens 0,25 g H_2TeO_3 in 175 ccm 2-n Schwefelsäure, gegebenenfalls unter Erwärmen, auf und elektrolysiert bei kräftiger Rührung $2^1/_2$ Stunden mit einem kurz geschlossenen Bleisammler an konzentrischen Drahtnetzelektroden. Der kathodische Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Tellursäure wird auf diese Weise nicht an der Kathode abgeschieden, sodaß dadurch ein Verfahren zur elektroanalytischen Trennung von telluriger Säure und Tellursäure gegeben ist. Will man nach der tellurigen Säure noch die Tellursäure bestimmen, so muß man die zurückgebliebene Tellursäurelösung eindampfen, mit Salzsäure zu telluriger Säure reduzieren und diese dann wie oben elektrolysieren.

Pellini[202, 214]) dampft Tellur mit Salpetersäure und Schwefelsäure auf dem Wasserbade zur Trockne ein, nimmt mit 30 bis 40 ccm einer gesättigten sauren Ammoniumtartratlösung auf, füllt mit Ammoniumtartratlösung auf 250 ccm auf und elektrolysiert bei 60^0 mit einer Stromdichte von 0,12 bis 0,09 Amp./dcm^2 an einer 800 bis 900 mal in der Minute rotierenden Kathode.

Gallo[209]) löst Tellur in konzentrierter Schwefelsäure, erwärmt bis zum Verschwinden der roten Färbung, gibt einige Kubikzentimeter Wasser, 100 bis 150 ccm 10 proz. Natriumpyrophosphatlösung hinzu und elektrolysiert bei 60^0 mit 0,025 Amp./dcm^2. Auch in flußsaurer Lösung in der Kälte gab ihm die Elektrolyse zufriedenstellende Ergebnisse[225]).

Im qualitativen Gang der Analyse findet sich das Tellur infolge seiner Abscheidung durch den Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung neben dem Selen bei den Metallen der Kupfer- und Zinngruppe. Man löst den Sulfidniederschlag in Schwefelalkalien, wobei Tellur neben Selen, Arsen, Antimon und Zinn in Lösung geht. Das Filtrat wird angesäuert und der ausfallende Niederschlag der Sulfide mit Soda und Salpeter geschmolzen, wodurch Tellursäure entsteht. Beim Behandeln der Schmelze mit Wasser gehen dann Tellursäure, Selensäure und Arsensäure als Alkalisalze in Lösung. Man reduziert die beiden ersten Säuren durch Behandlung mit Salzsäure, verjagt diese durch Abdampfen, löst in konzentrierter Schwefelsäure und fällt nun das Tellur

durch Zusatz einer mäßig starken Lösung von schwefliger Säure als solches aus, während Selen in Lösung bleibt.

Um Tellur von Antimon zu trennen, lösen Muthmann und Schröder[159]) die Oxyde der beiden Stoffe in Weinsäure und Salzsäure auf und leiten mehrere Stunden lang Schwefelwasserstoff ein, wodurch Tellur, Schwefel und Antimonsulfid ausfallen. Der Niederschlag wird in Schwefelkaliumlösung aufgelöst und in heiße 20proz. Salzsäure, die mit Weinsäure versetzt ist, gegossen, wodurch Tellur und Schwefel ungelöst bleiben. In diesem Niederschlage wird Tellur durch Oxydation mit Salpetersäure in das Dioxyd übergeführt und auf die beschriebene Art nachgewiesen. Das Verfahren läßt sich auch auf antimonhaltige Tellurerze anwenden.

Gewisse Schwierigkeiten macht die vollständige Trennung des Tellurs vom Kupfer. Brauner und Kuzma[24]) oxydieren das Tellur mit Hilfe von Ammoniumpersulfat zu Tellursäure, fällen dann das Schwermetall durch H_2S und reduzieren nun im Filtrate die Tellursäure zur tellurigen Säure, die wie oben nachgewiesen wird.

Zur quantitativen Trennung des Tellurs von Selen benutzen Gooch und Peirce[145]) die verschiedene Flüchtigkeit der Bromide beider Elemente. Oppenheim[43]) gründet die Trennung auf das verschiedene Verhalten der Lösungen von Seleno- und Tellurcyankalium gegen Luftsauerstoff, wodurch nur Te abgeschieden wird, während Se erst auf Zusatz von Säuren ausfällt. Um Tellur vom Selen zu trennen, schlagen Lenher und Kao[378c]) die Reduktion in salzsaurer, weinsaurer oder zitronensaurer Lösung mittels Hydroxylaminhydrochlorid vor, wobei nur Selen ausgeschieden wird. Nach Entfernung des Se wird das Tellur mittels schwefliger Säure oder Hydraziniumchlorid ausgefällt.

Organische Tellurverbindungen werden durch rauchende Salpetersäure verbrannt, wobei Tellurdioxyd entsteht, das in der oben beschriebenen Weise erkannt und bestimmt werden kann.

Literatur.

1783.

1) Müller v. Reichenstein, Abhandlungen einer Privat-Gesellschaft in Böhmen, Jahrg. **1**, Quart 1, 2 u. 3; Physikalische Arbeiten der einträchtigen Freunde in Wien, Stück 1 u. 2.

1798.

2) M. H. Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntnis der Mineralkörper **3**, 1; Crelles Chem. Ann. **1**, 91.

1802.

3) M. H. Klaproth, Gilberts Ann. **12**, 246.

1808.

4) J. W. Ritter, Gilberts Ann. **29**, 148; Denkschrift. Münch. Akad. **1808**, S. 210.

1810.

5) H. Davy, Phil. Transact. **100**, 27.

1811.

6) H. Davy, Gilberts Ann. **37**, 48.

1812.

7) H. Davy, Schweigg. Ann. **5**, 348.
8) J. Berzelius, Schweigg. Ann. **6**, 311.

1813.

9) J. Berzelius, Kgl. Vet. Akad. Handl. **1813**, S. 175.

1818.

10) J. Berzelius, Schweigg. Ann. **22**, 74.

1823.

11) J. Berzelius, Schweigg. Ann. **34**, 78.

1826.

12) J. Berzelius, Pogg. Ann. **8**, 1, 24, 411.

1827.

13) Fr. Wöhler, Pogg. Ann. **11**, 161.

1828.

14) Fischer, Pogg. Ann. **12**, 502; **13**, 257.

1829.

15) H. Rose, Pogg. Ann. **18**, 64.
16) Magnus, Pogg. Ann. **17**, 521.
17) J. W. Döbereiner, Pogg. Ann. **15**, 301.

1831.

18) H. Rose, Pogg. Ann. **21**, 443.

1832.

19) Berthier, Ann. chim. phys. [2] **51**, 156.

1833.

20) J. Berzelius, Pogg. Ann. **28**, 392.
21) Heß, Pogg. Ann. **28**, 407.

1834.

22) J. Berzelius, Pogg. Ann. **32**, 1, 577.

1836.

23) H. V. Regnault, Ann. chim. phys. [2] **62**, 364.
24) Delarive, Pogg. Ann. **37**, 508.

1840.

25) Fr. Wöhler, Lieb. Ann. **35**, 111.

1848.

26) Poggendorf, Pogg. Ann. **73**, 619; **75**, 349.

1849.

27) H. Rose, Pogg. Ann. **77**, 146.

1851.

28) Mallet, Lieb. Ann. **79**, 223.
29) H. Rose, Analyt. Chem. Bd. I, 411.

1852.

30) Fr. Wöhler, Lieb. Ann. **84**, 69.
31) Zantedeschi, Giorn. fisic. chim. ital. 1852.

1853.

32) Wöhler und Schönlein, Lieb. Ann. **86**, 201.
33) Wöhler und Dean, Lieb. Ann. **93**, 233.
34) Löwe, Journ. prakt. Chem. **60**, 165; Wien. Akad. Ber. **10**, 727.

1856.

35) Wöhler und Dean, Lieb. Ann. **97**, 1.
36) Regnault, Ann. chim. phys. [3] **46**, 257.

1857.

37) Oppenheim, Journ. prakt. Chem. **71**, 267.

1858.

38) Weber, Pogg. Ann. **104**, 422.
39) v. Hauer, Journ. prakt. Chem. **73**, 98.
40) Mathießen, Pogg. Ann. **103**, 431.

1859.

41) Handl, Akad. Ber. Wien **32**, 342.
42) Genth, Amer. Journ. Scien. Sill. [2] **28**, 247.

1860.

43) Oppenheim, Journ. prakt. Chem. **81**, 308.
43a) Espenschied, Journ. prakt. Chem. **80**, 430.

1861.

44) H. Rose, Pogg. Ann. **112**, 316.
45) Heeren, Jahresber. Chem. **1861**, 565.

1862.

46) Mathießen u. M. v. Bose, Pogg. Ann. **115**, 353.

1863.

47) Schafarik, Akad. Ber. Wien **47**, 256.
48) Troost und Deville, Compt. rend. **56**, 891.
49) Flückiger, Pharm. Vierteljahr. **12**, 332.

1865.

50) Cahours, Compt. rend. **60**, 620.
51) Forbes, Phil. Mag. [4] **29**, 1.

1866.

52) Mathewson, Jahrb. Mineral. **1866**, 93.

1867.

53) Schwarz, Dinglers Polytechn. Journ. **186**, 29.

1868.

54) Bineau, Ann. chim. phys. [2], **68**, 424.
54a) L. Meyer, vgl. Ostwalds Klassiker der exakten Wissensch. Nr. 68, S. 6.

1869.

55) Fizeau, Compt. rend. **68**, 1125.
56) D. Mendelejew, Ztschr. Chem. 1869, S. 405.

1870.

57) L. Meyer, Lieb. Ann. Suppl. **7**, 354.
58) Stolba, Dinglers Polytechn. Journ. **198**, 262.

1871.

59) Schultz-Sellack, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **4**, 113.

1872.

60) D. Mendelejew, Lieb. Ann. Suppl. **8**, 133.
61) Stolba, Ztschr. analyt. Chem. **11**, 437.
62) Gernez, Compt. rend. **74**, 1190.
63) v. Schrötter, Wien. Akadem. Ber. 1872, S. 89.
64) Ditte, Compt. rend. **74**, 984.

1873.

65) v. Schrötter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **6**, 552.
66) Stolba, Jahresber. Chem. 1873, S. 214.
67) Hannay, Journ. Chem. Soc. [2] **11**, 989.
68) Burkhart, Jahrb. Miner. **1873**, 476.

1874.

69) Rammelsberg, Jahrb. Miner. **1874**, 30.
70) Schnitzler, Dinglers Polytechn. Journ. **211**, 484.
71) Hilger, Lieb. Ann. **171**, 211.

1875.

72) R. Weber, Pogg. Ann. **156**, 531.
73) Genth, Jahrb. Miner. **1875**, 188, 314.
74) Rammelsberg, Akad. Ber. Berl. **1875**, 382.
75) Kastner, Ztschr. analyt. Chem. **14**, 142.

1876.

76) Ditte, Compt. rend. **83**, 446.
77) Becker, Lieb. Annal. **180**, 257.
78) Exner, Pogg. Ann. **158**, 646.
79) Adams, Pogg. Ann. **159**, 629.
80) Hauch, Österr. Z. Berg. Hüttenw. 1876, S. 234.
81) Brownen, Pharm. Journ. Trans. [3] **7**, 561; Arch. Pharm. [3] **10**, 265.

1877.

82) Himly, Schrift. Naturw. Ber. Kiel 1877, S. 117; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **10**, 213.
83) Clarke, Sill. Amer. Journ. Sci. [3] **14**, 286.

1878.

84) Clarke, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**, 1507; Sill. Amer. Journ. Scien. [3] **16**, 401.
85) Letts, Pharm. Journ. Trans. [3] **9**, 405.

1879.

86) Carnelley und Williams, Journ. Chem. Soc. **35**, 563.
87) Pictet, Compt. rend. **88**, 1317.
88) Cross und Higgin, Journ. Chem. Soc. **35**, 249.
89) Playfair, Chem. News **39**, 245.

1880.

90) Carnelley und Williams, Journ. Chem. Soc. **37**, 125.
91) Wills, Lieb. Ann. **202**, 246.

1881.

92) Divers und Shimose, Chem. News **44**, 229.
93) Spring, Bull. Acad. Roy. Belg. [3] **2**, 88.
94) Högbom, Bull. Soc. Chim. [2] **35**, 60.
95) Schneider, Journ. prakt. Chem. [2] **23**, 78.

1882.

96) R. Weber, Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 218.
97) Mailfert, Compt. rend. **94**, 1186.

1883.

98) Divers und Shimidzu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**, 1004; Chem. News **48**, 284.
99) Egleston, Chem. News **47**, 51.
100) Schuller, Pogg. Ann. [2] **18**, 320.

1884.

101) Klein und Morel, Compt. rend. **99**, 540, 567.
102) Braithwaite, Amer. Drugg. 1884, Nr. 5.
103) Divers und Shimidzu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**, 858; Chem. News **49**, 26.
104) Schuller, Ungar. Naturw. Ber. **1**, 64.

1885.

105) Klein und Morel, Compt. rend. **100**, 1140; Bull. soc. chim. [2] **43**, 204; Ann. chim. phys. [6] **5**, 81.
106) Reisert, Deutsch. Mediz. Ztg. 1885, Nr. 16; Wagners Jahresb. 1885, S. 175, 324.
107) Shimose, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1209; Chem. News **49**, 27, 157.
108) Divers und Shimose, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1209.
109) Foullon, Jahrb. Miner. 1885, I, S. 371.

1886.

110) Brzezina, Ann. Wien. Naturhist. Mus. **1**, 135.
111) Haushofer, Mikroskop. Reakt. Braunschweig 1885, S. 124.

1887.

112) Wüllner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 2490.
113) Berthelot und Fabre, Compt. rend. **105**, 92; Bull. soc. chim. [2] **48**, 692.
114) Fabre, Ann. chim. phys. [6] **14**, 101.
115) Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1780, 2488.
116) Hampe, Chem. Ztg. **11**, 816.

1888.

117) Brzezina, Ztschr. Krystall. **13**, 610.
118) Marquardt und Michaelis, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 2042.
119) Baker und Dixon, Proc. Royal Soc. **45**, 1.
120) Ettinghausen, Wien. Akad. Ber. **95**, 714; **96**, 777.
121) Horn, Ztschr. angew. Chem. **1888**, 157.

1889.

122) B. Brauner, Wien. Monatsh. **1889**, 456; Journ. Chem. Soc. **55**, 382.

1890.

123) Donath, Ztschr. angew. Chem. **1890**, 214.
124) Dana und Wells, Journ. Amer. Scien. Sill. [3] **40**, 78.
125) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. **59**, 58; Wien. Monatsh. **12**, 29.

1891.

126) J. W. Retgers, Ztschr. physik. Chem. **8**, 70.
127) H. Moissan, Ann. chim. phys. [6] **24**, 239.
128) Vrba, Ztschr. Krystall. **19**, 1.
129) B. Brauner, Wien. Monatsh. **11**, 526.

1892.

130) J. W. Retgers, Ztschr. physik. Chem. **9**, 399.
131) B. Brauner, Wien. Monatsh. **12**, 34.
131a) Priwoznik, Österreich. Z. f. Berg- u. Hüttenwesen **44**, 529.

1893.

132) Priwoznik, Vorkommen von Tellur und seine Gewinnung. Wien.
133) J. W. Retgers, Ztschr. anorgan. Chem. **3**, 343.
134) Wheeler, Ztschr. anorgan. Chem. **3**, 428; Amer. Journ. Scien. Sill. [3] **45**, 267.
135) Stolba, Chem. Ztg. 1893, Rep. S. 60.

1894.

136) Gooch und Howland, Ztschr. anorgan. Chem. **7**, 132; Amer. Journ. Scien. Sill. [3] **48**, 375.
137) Töpler, Ann. Phys. [2] **53**, 363.
138) Krafft und Lyons, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1769.
139) Priwoznik, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. **48**, 321.

1895.

140) B. Brauner, Journ. Chem. Soc. **67**, 545.
141) Staudenmaier, Ztschr. anorgan. Chem. **10**, 218.
142) Whitehead, Journ. Amer. Chem. Soc. **17**, 849.
143) Beyer, Du Bois-Reymonds Arch. 1895, S. 225.
144) Heberlein, Berg- u. hüttenmänn. Ztg. **54**, 41.

1896.

145) Gooch und Peirce, Ztschr. anorgan. Chem. **12**, 118; Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **1**, 181.
146) Gooch und Morgan, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **2**, 271.
147) H. Biltz, Ztschr. physik. Chem. **19**, 417; Berl. Akad. Ber. 1896, S. 63.

1897.

148) Priwoznik, Österr. Berg- u. hüttenmänn. Ztg. **45**, 219.
149) Farbaky, Ztschr. angew. Chem. **1897**, 11.
150) Keller, Journ. Amer. Chem. Soc. **19**, 771.
151) Muthmann und Schröter, Ztschr. anorgan. Chem. **14**, 433.
152) Rößler, Ztschr. anorgan. Chem. **15**, 405.
152a) Metzner, Compt rend. **124**, 32.

1898.

153) Heberlein, Diss. Basel.
154) Cossa, Ztschr. anorgan. Chem. **17**, 205.
155) Fulton, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 586.
156) Jannasch und Müller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2377.
157) Metzner, Ann. chim. phys. [7] **15**, 203.
158) Bredig und Haber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**, 2741.
159) Muthmann und Schröder, Ztschr. Krystall. **29**, 140.
160) Norris und Fay, Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 278.

1899.

161) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 347.
162) Gooch und Peters, Ztschr. anorgan. Chem. **21**, 405; Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **8**, 122.
163) Tunnel und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **21**, 929.
163a) St. Meyer, Wien. Monatsh. **20**, 369.

1900.

164) E. Ernyei, Ztschr. anorgan. Chem. **25**, 313.
165) Lenher und Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 28.
166) Crane, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 408.
167) Keller, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 241.
168) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 136.
169) Norris und Mommers, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 486.
170) Palache, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **10**, 419.
171) Norris, Fay und Edgerly, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 105.

1901.

172) Mathey, Proc. Roy. Soc. **68**, 161.
172a) Beljankin, Journ. Russ. phys. chem. Ges. **33**, 670.
173) Steiner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 570.
174) P. Köthner, Lieb. Ann. **319**, 15.
175) R. Lorenz, Elektrochem. Praktikum, Gött. 1901, S. 182.
176) F. Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2219.
177) Higgin, Ztschr. Krystall. **34**, 214.
178) Brunck, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2735.
179) A. Gutbier, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2724.
180) G. Pellini, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 3807.
180a) G. Pellini und Menin, Gazz. chim. ital. **30**, II, 465.

1902.

181) A. Gutbier, Ztschr. anorgan. Chem. **31**, 42; **32**, 295; Lieb. Ann. **320**, 52.
182) Frerichs, Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 261.
183) Mac Ivor, Chem. News **86**, 308.
184) de Forcrand und Fonzès-Diacon, Compt. rend. **134**, 1209; Ann. chim. phys. [7] **26**, 258.
185) Vincent, Bull. soc. chim. [3] **27**, 23.
186) A. Gutbier und Flury, Ztschr. anorgan. Chem. **32**, 96.
187) Maaßen, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **18**, 475.
188) Rosenheim, Proc. Chem. Soc. **18**, 138.
189) Gies, Amer. Journ. Physiolog. **5**, 104.
190) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 188.
191) Kahlbaum, Roth und Siedler, Ztschr. anorgan. Chem. **29**, 177.
192) Fay und Gillson, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 81.
193) A. Gutbier und Flury, Ztschr. anorgan. Chem. **32**, 108.
194) Fay und Ashley, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 81, 95.
195) A. Gutbier, Studien über Tellur, Leipzig 1902, vgl. dazu Brauner, Ztschr. anorgan. Chem. **31**, 374.
196) W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 2285, 4239.
197) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **32**, I, 131.
198) W. E. Ringer, Ztschr. anorgan. Chem. **32**, 183.
198a) Hall und Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 918.

1903.

199) Krafft und Merz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 1690, 4344.
200) Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 58.
201) V. Lenher und Titus, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 730.
202) G. Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **12**, II, 312; Gazz. chim. ital. **33**, I, 1310.
203) Mac Ivor, Chem. News **87**, 13, 163, 209.
204) Pettybridge, Ztschr. Elektrochem. **9**, 213.
205) Krusch, Ztschr. prakt. Geologie **11**, 321, 369.
206) Müller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 4266.
207) Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 892.

1904.

208) A. Gutbier, Sitz.-Ber. phys.-med. Soz. Erlangen 1904, S. 130.
209) Gallo, Atti Accad. Lincei [5] **13**, I, 713; Gazz. chim. ital. **35**, II, 245.
210) A. Gutbier und Resenscheck, Ztschr. anorgan. Chem. **42**, 174.
211) A. Gutbier und Wagenknecht, Ztschr. anorgan. Chem. **40**, 260.
212) Goßner, Ztschr. Krystall. **38**, 498.
213) Euler, Ztschr. anorgan. Chem. **41**, 93.
214) Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **13**, II, 275.

1905.

215) Gosio, Ztschr. Hygiene **51**, 65.
216) Friedrichs, Ztschr. wiss. Photogr. **3**, 154.
217) Burton und Hutskin, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 1157.
218) E. Müller und Lucas, Ztschr. Elektrochem. **11**, 521.
219) E. Müller und Nowakowski, Ztschr. Elektrochem. **11**, 931.
220) M. Le Blanc, Ztschr. Elektrochem. **11**, 813.
221) Bonz und Sohn, Schweiz. Wochenschr. Pharm. **43**, 197.
222) Headden, Proc. Color. Scien. Soc. **7**, 141; Ztschr. Kryst. **41**, 203.
223) Berg, Bull. Soc. chim. [3] **33**, 1310.
224) A. Gutbier und Wagenknecht, Journ. prakt. Chem. [2] **71**, 54.
225) Gallo, Atti Accad. Lincei [5] **14**, I, 23, 104; Gazz. chim. ital. **35**, II, 245.
226) A. Gutbier, Lieb. Ann. **342**, 266.

1906.

227) M. Le Blanc, Ztschr. Elektrochem. **12**, 649.
228) J. Hoffmann, Ztschr. angew. Chem. **19**, 1089.
229) Spencer, Ztschr. Krystall. **41**, 413.
230) Prideaux, Journ. Chem. Soc. **89**, 316.
231) G. Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **15**, I, 629.
232) G. Pellini und Vio, Atti Accad. Lincei [5] **15**, II, 46.
233) A. Gutbier, Sitz.-Ber. physik. med. Soc. Erlangen **37**, 270.
234) J. F. Norris, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1675.
235) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **36**, II, 455.
236) W. Prandtl, Habilitationsschrift München.

1907.

237) W. Marckwald, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4730.
238) A. Hantzsch, Ztschr. pysik. Chem. **61**, 271, 301.
239) Cuthbertson und Metcalfe, Proc. Royal Soc. A **79**, 202.
240) v. Wartenberg, Ztschr. anorgan. Chem. **56**, 320.
241) B. Brauner und B. Kuzma, Ber Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3362.
241a) V. Lenher und Homberger, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 387.
242) C. Jena, Dissertation Gießen.
242a) A. Puschin, Ztschr. anorgan. Chem. **56**, 1.

1908.

243) V. Lenher, Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 737, 741.
244) H. Pélabon, Compt. rend. **146**, 1397.
245) G. Césaro, Bull. Acad. Roy. Belg. 1908, S. 255.
246) H. E. Cocksedge, Journ. Chem. Soc. **93**, 2175.
246a) Guntz und Broniewski, Compt. rend. **147**, 1474.
246b) Reichinstein, Diss. Leipzig, S. 29.

1909.

247) A. Miolati, Ztschr. physik. Chem. **70**, 331.
248) V. Lenher und Potter, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 21, 243.
249) E. Paterno und Mazzucchelli, Atti Accad. Lincei [5] **17**, II, 428.
249a) Tibbals, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 902.

1909.

250) W Prandtl und Borinski, Ztschr. anorg. Chem. **62**, 237.
251) Ph. E. Browning und Flint, Ztschr. anorgan. Chem. **64**, 104, 112; Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **28**, 112, 347.
252) F. Olivari, Atti Accad. Lincei [5] **18**, II, 384.
252a) G. Pellini, Atti Accad. Lincei [5] **18**, II, 279.

1910.

253) F. M. Jaeger, Koninkl. Akad. Wet. Amsterdam **18**, 606.
254) W. Haken, Ann. Phys. [4] **32**, 291.
255) E. Cohen und Kröner, Chem. Weekblad **7**, 57.
256) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **40**, I, 380; II, 37.
257) W. Marckwald und Foizik, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1710.
258) R. Flint, Ztschr. anorgan. Chem. **86**, 251.
259) W. G. Mixter, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **29**, 488.
260) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **40**, II, 37.
261) Fr. Fischer und Schröter, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 1465.
262) Ch. Lederer, Compt. rend. **151**, 611.
263) K. Honda, Ann. Phys. [4] **32**, 1027.
264) A. Rosenheim und Weinheber, Ztschr. anorgan. Chem. **69**, 261, 266.
265) A. Gutbier und Flury, Journ. prakt. Chem. [2] **83**, 145.
266) Klein, Ztschr. angew. Chem. **23**, 1054.

1911.

267) G. Leimbach, Physik. Ztschr. **12**, 228.
268) H. B. Baker und Adlam, Journ. Chem. Soc. **99**, 507.
269) Ch. Lederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 2287.
270) A. Berg, Compt. rend. **152**, 1587.
271) A. Stock und Blumenthal, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1832.
272) F. Mylius und Hüttner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1315.
273) M. Chikashigé, Ztschr. anorgan. Chem. **72**, 109.
274) L. W. Austin, Physik. Ztschr. **12**, 1226.
274a) von Horvath, Ztschr. anorgan. Chem. **70**, 408.

1912.

275) H. L. Wells, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **33**, 103.
276) M. Owen, Ann. Phys. [4] **37**, 657.
277) F. M. Jaeger und Menke, Koninkl. Akad. Wet. Amsterdam **20**, 695.
278) G. Pellini, Accad. Lincei [5] **21**, I, 218.
279) F. M. Jaeger, Ztschr. anorgan. Chem. **75**, 241.
280) W. Hempel und Weber, Ztschr. anorgan. Chem. **77**, 48.
281) F. M. Jaeger und Menke, Ztschr. anorgan. Chem. **77**, 320.
282) J. B. Menke, Ztschr. anorgan. Chem. **77**, 282.
283) W. O. Snelling, Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 802.
284) A. Gutbier und Flury, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 150.
285) H. Geipel, Ann. Phys. [4] **38**, 149.
285a) Kamerlingh-Onnes und Beckman, Commun. Leiden Nr. 132d.

1913.

286) E. Cohen und Kröner, Ztschr. physikal. Chem. **82**, 587.
287) D. Berthelot und Gaudechon, Compt. rend. **156**, 889.
288) K. Lederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1358, 1810.
289) E. Beckmann und Hanslian, Ztschr. anorgan. Chem. **80**, 221.
290) P. Collet, Compt. rend. **156**, 943.
291) L. Bruner, Ztschr. Elektrochem. **19**, 861.

292) Ph. E. Browning und Minnig, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **36**, 72; Ztschr. anorgan. Chem. **84**, 227.
293) E. Beckmann, Berl. Akad. Ber. 1913, S. 886.
294) G. O. Oberhelman und Browning, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **36**, 399; Ztschr. anorgan. Chem. **85**, 20.
295) V. Lenher und Wolesensky, Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 718.
296) J. Dewar, Proc. Roy. Soc. A. **89**, 158.
297) W. Steubing, Physik. Ztschr. **14**, 887.
298) F. Diestelmeier, Physik. Ztschr. **14**, 1000.
299) H. S. Uhler und Patterson, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **36**, 135.
300) R. Willstätter und Sonnenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2952.
300a) Pascal, Compt. rend. **156**, 1904.

1914.

301) A. Stock und Praetorius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 131.
302) F. A. Gooch und Cole, Ztschr. anorgan. Chem. **86**, 401; Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **37**, 257.
303) A. Gutbier und Flury, Ztschr. anorgan. Chem. **86**, 169.
304) L. Tschugajew und Chlopin, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1269.
305) F. Olivari, Atti Accad. Lincei [5] **23**, I, 41.
306) E. Beckmann und Liesche, Ztschr. anorgan. Chem. **85**, 31.
307) R. Willstätter und Sonnenfeld, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2801.
307a) Pascal, Compt. rend. **158**, 1895.
308) P. Fenaroli, Chem. Ztg. **38**, 873.
309) L. M. Dennis und Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc. **36**, 882.
310) H. J. Cole, Amer. Journ. Scien. Sill. [4] **38**, 265.

1915.

311) B. Beckmann, Ann. Phys. [4] **46**, 931.
312) A. Benrath, Ztschr. wiss. Photogr. **14**, 238.
312a) D. Diestelmeier, Ztschr. wiss. Photogr. **15**, 18.
313) E. Moles, Journ. chim. phys. **13**, 207.
314) P. Fenaroli, Kolloidzeitschr. **16**, 53.
315) L. Tschugajew und Chlopin, Journ. Russ. Phys. Chem. Ges. **47**, 346.
316) R. Wright, Journ. Chem. Soc. **107**, 1527.
317) K. Lederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 2049.
318) G. Denigès, Ann. Chim. analyt. appl. **20**, 57.
319) L. H. Borgström, N. Jahrb. Mineral. 1916, I, 9.

1916.

320) K. Lederer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1385, 1615.
321) G. Oddo, Gazz. chim. ital. **46**, I, 188.
321a) O. Hinsberg, Journ. prakt. Chem. [2] **94**, 179.
322) G. Schluck, Wien. Monatsh. **37**, 489.
323) Fr. Fichter und Schmid, Ztschr. anorgan. Chem. **98**, 141.
324) G. Pellini, Gazz. chim. ital. **46**, II, 247.
325) A. Stähler und Tesch, Ztschr. anorgan. Chem. **98**, 1.
326) J. J. van Laar, Koninkl. Akad. Wet. Amsterdam 1916.
326a) Benger, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 2179.

1918.

327) K. Kieser, Photograph. Korrespondenz **55**, 9.
328) A. Rosenheim und Jander, Kolloid-Ztschr. **22**, 23.
329) A. Hantzsch, Ztschr. Elektrochem. **24**, 201.
330) J. J. van Laar, Ztschr. anorgan. Chem. **104**, 105.
330a) O. E. Frivold, Ann. Phys. [4] **57**, 471.
330b) Papish, Journ. phys. Chem. **22**, 430, 640.

1919.

331) M. H. Merriß und H. T. Binder, Engin. Min. Journ. **106**, 443.
332) A. M. Hageman, Journ. Amer. Chem. Soc. **41**, 329, 342.
333) P. Bruylants und Michielsen, Bull. Acad. Roy. Belg. **1919**, S. 119.
333a) M. de Hlasko, Extr. Bull. Acad. Polon. [A] **1919**, S. 73.

1920.

334) E. Blanc, Journ. de chim. phys. **18**, 28.
335) R. H. Vernon, Journ. Chem. Soc. **117**, 86, 889.
336) H. B. Weiser und Garrison, Journ. of phys. Chem. **23**, 478.
337) G. Joachimoglu, Biochem. Ztschr. **107**, 300.
338) V. Lenher, Journ. Ind. Engin. Chem. **12**, 597.
339) F. v. Oefele, Pharm. Zentralh. **61**, 491.
340) P. Diergart, Ztschr. angew. Chem. **33**, 299.
341) J. Dobbie und Fox, Proc. Roy. Soc. A. **98**, 147.
342) A. Damiens, Compt. rend. **171**, 1140; **172**, 447.
343) P. Bruylants, Bull. Acad. Roy. Belg. **1920**, S. 472.
343a) Hulot, Bull. soc. chim. [4] **27**, 33.

1921.

344) D. Reichinstein, Ztschr. physik. Chem. **97**, 257.
344a) R. H. Vernon, Journ. Chem. Soc. Lond. **119**, 105.
344b) R. H. Vernon, Journ. Chem. Soc. Lond. **119**, 687.
345) G. T. Morgan und Drew, Journ. Chem. Soc. **119**, 610.
346) R. Glauser, Ztschr. angew. Chem. **34**, 154.
347) Jul. Meyer und Moldenhauer, Ztschr. anorgan. Chem. **119**, 132.
348) L. Moser und Ertl, Ztschr. anorgan. Chem. **118**, 269.
349) A. Damiens, Compt. rend. **172**, 1105; Bull. soc. chim. [4] **29**, 696.
350) A. Damiens, Compt rend. **173**, 300, 583; Bull. soc. chim. [4] **29**, 976, 1063.
351) G. Joachimoglu und Hirose, Biochem. Ztschr. **125**, 5.
352) Chem. Trade Journ. **69**, 496.
353) Fr. Jirsa, Ztschr. Elektrochem. **27**, 30.
353a) P. Hulot, Bull. soc. chim. [4] **29**, 1070.

1922.

354) Fr. Jirsa, Ztschr. Elektrochem. **28**, 186.
355) D. V. Cow und Dixon, Journ. Physiol. **56**, 42.
356) Bozo Turina, Biochem. Ztschr. **129**, 507.
357) W. Adolphi, Chem. Ztg. **46**, 722.
358) W. Biltz, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 61.
359) A. Damiens, Compt. rend. **174**, 1344 u. 1548; Ann. chim. [9] **18**, 282.
360) E. Müller, Ztschr. physikal. Chem. **100**, 346.
361) A. Lowy und R. F. Dunbrook, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 614.
362) Rickard, Eng. Min. Journ. Press **114**, 708, 752, 972.
363) Goddard, Ashley und Evans, Journ. Chem. Soc. Lond. **121**, 978.

1923.

364) J. Kasarnowsky, Ztschr. anorgan. Chem. **128**, 17; **130**, 140.
365) Damiens, Ann. chim. [9] **19**, 44, 179.
365a) Lenher und Wakefield, Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 1423.

1924.

366) Boldirew, Zentralblatt f. Mineral. u. Geol. **1924**, 193.
367) Fedotiew und Lebedew, Ztschr. anorgan. Chem. **134**, 87.
368) Doolan und Partington, Trans. Faraday Soc. **20**, 342.
369) Kasarnowsky, Ztschr. physikal. Chem. **109**, 287.
370) Moser und Miksch, Wien. Monatshefte **44**, 349.
371) Bradley, Phil. Mag. [6] **48**, 477.
372) Miller, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 621.

373) W. Biltz u. Friedrich, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 411.
374) Lindner und Apolant, Ztschr. anorgan. Chem. **136**, 387.
375) W. Biltz u. Voigt, Ztschr. anorgan. Chem. **133**, 297.
376) Doolan und Partington, Journ. Chem. Soc. Lond. **125**, 1402.
377) Damiens, Compt. rend. **179**, 829.
378) Deckert, Diss. Rostock 1924.
378a) Morgan und Drew, Journ. Chem. Soc. **125**, 731, 754, 760.
378b) D. Karve, Quarterly Journ. Indian Chem. Soc. **2**, 128.
378c) Lenher und Kao, Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 2454.

1925.

379) E. Thomson, Neues Jahrb. Mineral. **1925**, II, 59, 60.
380) W. Strecker u. Ebert, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2527.
381) Birckenbach und Kellermann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 786.
382) Schuhmann. Journ. Amer. Chem. Soc. **47**, 356.
383) Shattery, Physiolog. Review [2] **25**, 333.
384) Earl v. Shannon, Journ. Wash. Acad. Scienc. **15**, 342.
385) Bruckl, Wien. Monatshefte **45**, 471.
386) Goldstein, Chemistry and Ind. **44**. 1011.

Abgeschlossen im Februar 1927.

Julius Meyer.

Kolloidchemie des Tellurs.

Kolloides Tellur. Das Tellur neigt sehr zur Bildung kolloider Lösungen, die unter bestimmten Verhältnissen sehr beständig sind; es wird leicht bei der Reduktion aus seinen Verbindungen mit Hydrazinhydrat gewonnen. Systematisch untersucht wurde diese Bildung zuerst von Gutbier[1]). Am besten geht man von reiner Tellursäure aus, löst von ihr 2 bis 3 g in 1 l mehrfach destillierten Wassers auf, erwärmt die Lösung auf 40 bis 50° und versetzt tropfenweise mit einer Lösung von 1 Teil der käuflichen 50proz. Hydrazinhydratlösung auf 2000 Teile Wasser, bis sich die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr ändert. Dann dialysiert man ausgiebig gegen möglichst reines, oft erneuertes Wasser. Es ist unbedingt nötig, die Reduktion unvollständig zu lassen, da man mit überschüssigem Hydrazinhydrat nur sehr unbeständige Hydrosole erhält, die bei der Dialyse koagulieren. Wahrscheinlich wirkt die nicht reduzierte Tellursäure als Schutzkolloid (siehe Tellursäure). Von allen Elektrolyten, besonders energisch von Chlorammonium wird das Gel gefällt, auch durch Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat tritt Koagulation ein. Die Farbe des Tellurhydrosols kann verschieden sein. Ohne daß es möglich gewesen wäre, die Bedingungen zu ermitteln, wurden bei der Reduktion mit Hydazinhydrat meist graublau bis stahlblau im durchfallenden Lichte gefärbte Hydrosole, seltener braune Sole erhalten; die stahlblauen waren am wenigsten beständig. In der Aufsicht zeigten alle Sole eine von Braun ins Blau spielende Opaleszenz. Beim vorsichtigen Eindunsten über Schwefelsäure im Vakuum konnte Gutbier manchmal einen kleinen Teil des Rückstandes wieder mit Wasser in kolloide Lösung bringen.

Bei der Reduktion einer verdünnten, salzsauren Lösung von Tellurdioxyd (2 g auf 500 ccm) mit schwefliger Säure, deren frisch bereitete, wässerige Lösung bei 30° bis 60° tropfenweise zugesetzt wurde, erzielte Gutbier ein nicht sehr beständiges braunes Hydrosol, das beim Dialysieren teilweise koagulierte. Bei Verwendung von Natriumbisulfitlösung als Reduktionsmittel waren die Ergebnisse noch ungünstiger. Auch die Reduktion mit unterphosphoriger Säure und Hydroxylammoniumchlorid ohne Anwendung eines Schutzkolloides ergab keine befriedigenden Resultate. Mit Phenylhydraziniumchlorid wurden schließlich graublaue Hydrosole gewonnen, nachdem bei tropfenweisem Zusatze des Reduktionsmittels die Farbe über rötlichgrau, hellgrau, in ganz seltenen Fällen auch über braun hinweggegangen war. Zuverlässiger fielen die Ergebnisse bei Anwendung eines Schutzkolloids aus. 2 g reiner Tellursäure in 200 ccm Wasser, versetzt mit 50 ccm einer vorher 3 Stunden auf 95° erhitzten Gummiarabikumlösung 1:100 werden wieder tropfenweise mit der verdünnten Hydrazinhydratlösung, bis keine Farbänderung mehr eintritt, versetzt. Man erhält ein braunes Hydrosol, das nach der dialytischen Reinigung allerdings nur bei sehr vorsichtigem Eindunsten

in einen nur zum großen Teile reversiblen Rückstand sich verwandeln läßt. Reduziert man eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd (2:500) nach Zusatz von 50 ccm Gummilösung und Neutralisation mit Ammoniak bei 70° durch tropfenweisen Zusatz von unterphosphoriger Säure, so tritt erst eine Braunfärbung ein, die bei weiterem Zusatze des Reduktionsmittels in Violett und schließlich tiefes Stahlblau übergeht.

Endlich konnte Gutbier Tellursäure auch elektrolytisch und zwar bei Gegenwart von Kaliumcyanid oder Ammoniumoxalat reduzieren und erhielt aus der ersten Lösung ein braunviolettes, aus der anderen ein stahlblaues Hydrosol. Länger fortgesetzte Elektrolyse ließ das Tellur, namentlich schnell das stahlblaue, stets in Flocken ausfallen. Die braunviolette, unvollständig reduzierte Lösung ließ sich aber dialysieren und erwies sich als jahrelang haltbar.

Der Farbenübergang in Richtung abnehmenden Dispersitätsgrades ist: braun violett blau, steht also im Einklange mit Ostwalds Farbedispersitätsgradregel.

Auch Paal[2]) ist mit Hilfe seiner Schutzkolloide zu braunen und blauen Hydrosolen des Tellurs gelangt. Die ersten erhielt er bei der Reduktion bei Wasserbadtemperatur, meist mit Hydrazinhydrat, die blauen bei längerem Erhitzen zum Sieden, meist mit Hydroxylamin. Zur Darstellung des braunen Hydrosoles mischt man z. B. 3 g protalbinsaures oder lysalbinsaures Natrium in 30 ccm Wasser mit einer konzentrierten Lösung von 1,77 g Tellursäure (oder 2 g des organischen Salzes mit 3,5 g Tellursäure) versetzt mit etwas mehr als der zur Neutralisation nötigen Menge Sodalösung, erwärmt auf dem Wasserbade und setzt solange tropfenweise Hydrazinhydrat zu, bis sich die Farbe der Lösung nicht mehr vertieft. Dann dialysiert man das in dünnen Schichten braune Hydrosol, wobei sich manchmal etwas unlösliches Tellur abscheidet und oft auch im Dialysat Tellur nachzuweisen ist, konzentriert vorsichtig auf dem Wasserbade und trocknet schließlich im Vakuum über Schwefelsäure ganz ein. Es bleiben schwarzbraune, glänzende Lamellen zurück, welche sich in Wasser wieder lösen. Sie enthalten 25 bis 52 Proz. Tellur. Zur Analyse wird das bei 100° im Vakuum getrocknete Präparat mit Salpetersäure im Einschmelzrohr erhitzt, dann der Rohrinhalt mit Salzsäure eingedampft, das Tellur als solches mit Hydrazinhydrat abgeschieden und gewogen; Natrium bestimmt man im Filtrat als Na_2SO_4. Um tellurreichere Präparate zu erhalten, was am besten mit Lysalbinsäure gelingt, löst man von den eben beschriebenen trockenen Präparaten 1 g in Wasser und versetzt vorsichtig solange mit verdünnter Essigsäure, als noch eine Fällung von dunklen Flocken bemerkbar ist, da ein Überschuß von Essigsäure die Fällung wieder löst, wäscht den Niederschlag mit Wasser und trocknet ihn im Vakuum. Man erhält dunkelbraune, schwach bronzeglänzende Körner, die in Wasser nicht, leicht aber durch etwas Alkali oder Soda in Lösung gehen. Der Gehalt an Tellur schwankt zwischen 70 und 83 Proz. und ist bei Gegenwart von Lysalbinsäure höher, weil bei der Fällung mit Essigsäure von ihr mehr in Lösung bleibt als von der Protalbinsäure.

Zur Darstellung des blauen Tellursols kann man 1 bis 3 g protalbin- oder lysalbinsaures Natrium in der 30fachen Menge Wasser und 0,6 bis 3,5 g Tellursäure, die man vorher in Sodalösung löst, anwenden. Das Gemisch beider Lösungen wird zum schwachen Sieden gebracht und vorsichtig mit einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Unter

starkem Schäumen wird die Flüssigkeit erst braun, dann braunviolett, blauviolett und schließlich indigoblau. Die Farbe ist übrigens nur in dünner Schicht erkennbar, in dicker Schicht ist die Flüssigkeit undurchsichtig. Nach beendeter Reduktion dialysiert man, wobei sich etwas unlösliches Tellur absetzt und die Farbe in blauviolett zurückgeht, und auch etwas Tellur (wohl als tellurigsaures Salz) durch die Membran geht. Die dialysierte Flüssigkeit wird auf die vorher beim braunen Sol beschriebene Weise eingedunstet und gibt schwarze, glänzende Krusten, die sich auch nach dem Erhitzen im Vakuum auf 100^0 noch in Wasser zu einer blauvioletten Flüssigkeit auflösen. Sie enthalten 27 bis 35 Proz. Tellur. Anreichern lassen sie sich genau wie die braunen Präparate durch Fällung mit Essigsäure, Waschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen im Vakuum. Diese Trockenrückstände lösen sich dann nur in alkalischem Wasser und enthalten 61 bis 84 Proz. Tellur. Die blauen, natriumhaltigen Präparate vertragen meist nicht sehr langes Aufbewahren, sie werden dann zum Teil unlöslich. Alle Präparate, sowohl die mit braunem, als die mit blauem Tellur, seien sie nun im Gemisch mit den Natriumsalzen der organischen Säuren oder mit den freien Säuren, verändern sich in der Richtung, daß das Tellur sich mit der Zeit oxydiert; die Lösungen alter Präparate sind viel heller gefärbt, können unter Umständen sogar farblos sein. Die frischen Lösungen sind gegen 10proz. Kochsalzlösung meist unempfindlich, werden aber von gesättigter Kochsalzlösung, allerdings in der Regel erst beim Erhitzen, ins Gel verwandelt. Mit steigendem Tellurgehalt im Verhältnis zur organischen Substanz werden sie gegen Elektrolyte empfindlicher. 10proz. Chlorcalciumlösung fällt meist schon in der Kälte das Gel.

Übrigens läßt sich zur Herstellung dieser Sole auch Tellurdioxyd anwenden. Z. B. bringt man 1 g protalbinsaures Natrium und 1,3 g Tellurdioxyd mit wenig Natronlauge in 40 ccm Wasser in Lösung und reduziert die siedende Lösung durch allmählichen Zusatz von Hydrazinhydrat. Die Färbung geht wieder über braun, braunviolett, violett in blau über. Zur vollkommenen Reduktion muß man längere Zeit mit neuen Mengen von Hydrazinhydrat erhitzen, doch darf man das Erhitzen nicht zu lange fortsetzen, da sonst die Protalbinsäure weiter abgebaut wird und ihre Schutzwirkung einbüßt. Die Folge davon würde Abscheidung des Tellurgels sein. Die weitere Verarbeitung geschieht auf die bereits beschriebene Weise. Der Eindampfrückstand ist in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe vollständig löslich. Die Lösung verhält sich gegen Elektrolytlösungen wie die oben beschriebenen. Die Farbänderungen vollziehen sich im Sinne der Ostwaldschen Regel.

Der von Gutbier als Schutzkolloid erkannte und dargestellte Flohsamenschleim ist auch beim Tellur wirksam. Nach Gutbier und Mitarbeitern[3]) setzt man einer Lösung von 1 g Tellursäure in 100 ccm Flohsamenschleim bei Zimmertemperatur langsam eine frisch bereitete Lösung von Hydrazinhydrat 1 : 500 tropfenweise zu. Es tritt langsame Bildung des Tellursols ein, die nach 2 Tagen beendet ist. Erwärmung beschleunigt zwar die Reduktion, macht aber das Sol unbeständiger. Das Sol ist im durchfallenden Lichte braun und besitzt einen weißlichen Schimmer, der jedoch beim Stehen durch Ausscheidung eines weißen Bodensatzes bald verschwindet. Da dieser aus Tellurdioxyd besteht, nimmt Gutbier an, daß die Reduktion der Tellursäure über das Tellurdioxyd erfolgt, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit eben-

falls zunächst in feindispersem Zustande entsteht. Da die Bildung von Tellurdioxyd nur bei Reduktion der Tellursäure in Gegenwart von Flohsamenschleim erfolgt, so meint Gutbier, daß dieses Schutzkolloid die Reduktionsgeschwindigkeit verringere. Die gewonnenen Tellursole lassen sich dialysieren und sind in gereinigtem Zustande sehr beständig. Gutbier gibt eine Tabelle, aus der der Gehalt verschiedener Sole an Schleim, Asche und Tellur zu ersehen ist.

Schleimkonz. %	g Asche in 100 ccm	% Tellur
0,05	0,0067	0,06
0,1	0,0119	0,076
0,2	0,0264	0,083
0,3	0,0384	0,091
0,4	0,0517	0,10

Die Tellursole werden schnell durch Salzsäure selbst in verdünnter Lösung koaguliert, Bariumchlorid und Aluminiumchlorid fällen nach 24 Stunden, Natriumchlorid erst nach noch längerer Zeit. Erhitzen der Sole verlangsamt, Gefrieren dagegen beschleunigt die Koagulation der Sole durch Salze. Im elektrischen Potentialgefälle wandert das Tellur nach der Anode. Durch Elektrolyte wird die Ladung der dispersen Phase vermindert. Sie wird Null durch die relativen Konzentrationen der Salze: Aluminiumchlorid 0,75; Bariumchlorid 2; Salzsäure 37 und Natriumchlorid 80. Reversible Gele sind weder durch Eindunsten, noch durch Fällung der Sole mit Alkohol zu erhalten.

Tellur lößt sich nach Auerbach[4]) nicht nur wie Selen in Pyroschwefelsäure, sondern auch in konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe einatomig auf. Verdünnt man die Schwefelsäurelösung nach und nach mit Wasser, so ändert sich die Farbe über violett nach blau, und dann fällt das Tellur aus. Die Farbenänderung erfolgt also auch hier nach Ostwalds Farbedispersitätsgradregel.

Ebenso wie Schwefel und Selen konnte Erich Müller[5]) auch Tellur durch Elektrolyse kathodisch in ein Hydrosol in reinem Wasser oder schwacher Alkalilauge verwandeln. Es wird an einem Platindraht ein Stäbchen von reinem Tellur angebracht und dieses als Kathode einem Platindraht als Anode gegenüber in reinem Wasser benutzt. Schon bei 4 Volt Spannung, hier allerdings sehr langsam, sehr viel schneller bei 220 Volt Spannung geht das Tellur in kolloide Lösung. Es entsteht im ersten Falle nach mehreren Tagen ein blaßrotviolettes Sol, bei 220 Volt sieht man braune Wolken sich von der Kathode entfernen, und bald ist ein tabakbraunes Tellursol gebildet. Eingehende Messungen haben gezeigt, daß das Tellur mit etwas größerer als einfacher Wertigkeit in Lösung geht und die Erscheinung unabhängig davon gleichmäßig auftritt, ob der Luftzutritt abgehalten wird oder nicht. Geringe Alkalimengen stören das Auftreten des Hydrosoles nicht, nur fallen mit der Zeit aus der alkalischen Lösung braune Flocken aus. Größere Alkalimengen (0,1 normal) geben zur Bildung roter Lösungen von Polytelluriden Veranlassung, die sich allerdings bei Luftzutritt unter Abscheidung von ebenfalls dispersem Tellur zersetzen. Der Vorgang bei der elektrolytischen Hydrosolbildung ist mit größter Wahrscheinlichkeit der, daß sich Te′ bildet und dann in Te und Te″ zerfällt

$$Te + \ominus \rightarrow Te' \text{ und } 2Te' \rightarrow Te + Te''$$

Namentlich bei Gegenwart von etwas Alkali käme noch der Vorgang $2Te + 2\ominus \rightarrow Te_2''$ und $Te_2'' \rightarrow Te + Te''$ in Frage, da bei größeren Alkalimengen sich unzweifelhaft das Pollytelluranion bildet.

Auch Svedbergs Zerstäubungsverfahren[6]) mit dem oszillatorischen Lichtbogen läßt sich ohne Schwierigkeiten beim Tellur anwenden und führt z. B. zu einem im durchfallenden Lichte braunen, im auffallenden schwarzen Isobutylalkosol, das aber nur einige Stunden haltbar ist.

Auch beim Tellur führte von Weimarns mechanische Dispersion zu Solen. Zu dem Zwecke zerrieb Utzino[7]) kristallinisches, metallisches Tellur 150 Minuten lang im Achatmörser mit überschüssigem, reinsten Traubenzucker und brachte das Gemisch in Wasser, welches zweimal, zuletzt mit Hilfe eines Silberkühlers destilliert worden war. Er erhielt so ein rötlichbraunes Sol, welches im auffallenden Lichte opalesziert. Seine Konzentration war 0,0043 g/l, die Teilchen hatten eine lineare Größe von 71,5 $\mu\mu$. In dem Sol setzt sich binnen 24 Stunden ein geringer Niederschlag gröberer Teilchen ab, das Sol ist sonst über 7 Monate beständig.

Gläser können mit Tellur gefärbt werden, und zwar tritt die Elementarfarbe hier noch leichter hervor als bei Selen infolge des noch weniger elektronegativen Charakters des Tellurs. Unter energischen Reduktionsbedingungen lassen sich Natronkalkgläser korallen- und purpurrot färben. Die Gläser sind nicht optisch leer und enthalten das Tellur nach Fenarolis Ansicht[8]), als Polytellurid. Er vermutet, daß die erkennbaren Submikronen nicht für die Färbung der roten Gläser verantwortlich zu machen seien, da ihre Absorptionsspektren identisch mit denen der Kaliumpolytelluridlösungen sind. Man kann aber auch braune und stahlblaue Glasfärbungen mit Tellur durch Änderung seiner Konzentration erreichen, mit niederer Konzentratlon braune, mit höherer stahlblaue. In den stahlblauen sind größere Submikronen als in den braunen. Die Färbungen stimmen genau mit denen der Hydrosole überein.

Elektrolytflockung von ungeschütztem Tellursol. Systematische Elektrolytfällungsversuche an Tellursolen, die durch Reduktion von Tellursäure mit Hydrazinhydrat nach Gutbier dargestellt und mit Soxhlethülsen bis zu einer spezifischen Leitfähigkeit von $2{,}2 \cdot 10^{-5}$ dialysiert worden waren, führte James J. Doolan[9]) aus. Wie nicht anders zu erwarten, ist bei der Elektrolytflockung des negativen Tellursols vorwiegend die Natur des Kations des einwirkenden Elektrolyten maßgebend. Es gilt also im allgemeinen die Schulze-Linder-Pictonsche Wertigkeitsregel der Kationen. Da aber die Anionen antagonistisch, d. h. stabilisierend wirken, so kann man streng nur Salze mit gleichem Anion miteinander vergleichen. Zudem kommt noch hinzu, daß manche Ionen eine Sonderstellung einnehmen; so flocken Bariumsalze besonders stark, während Kaliumjodid ein ausnehmend kleines Fällungsvermögen zeigt.

Kolloide Tellursäuren und deren kolloide Salze. Schon Berzelius[10]) stellte fest, daß die Tellursäure in mehreren Modifikationen erhalten werden kann. Kristallisiert hat sie meist die Zusammensetzung $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ und ist leicht in Wasser löslich. Beim schnellen Eindampfen ihrer Lösung bleibt sie aber als milchweiße Masse zurück und gibt mit Wasser halbdurchsichtige Flocken, die sich langsam wieder auflösen. Erhitzt man die kristallisierte Säure vorsichtig auf 150°, so wird sie wasserfrei, indem ihre Kristalle

die Form bewahren oder milchweiß werden und erst nach längerer Behandlung, am besten Kochen mit Wasser in Lösung gehen. Diese Form nennt Berzelius b-Tellursäure. Eine in Wasser auch beim Kochen in siedender HNO_3 und KOH und in kalter konzentrierter Salzsäure unlösliche a-Tellursäure wird als gelblicher Rückstand erhalten, wenn man die kristallisierte Säure noch höher erhitzt; sie läßt sich nur durch ganz hochkonzentrierte Kalilauge in Lösung bringen. Mylius[11]) fand, daß sich durch konzentrierte Schwefelsäure aus den Lösungen der Tellursäure weiße Pulver abscheiden, deren Wassergehalt verschieden hoch ist und nach Trocknen bei 160° der Formel H_2TeO_4 entspricht. Auch diese Säuren gehen mit Wasser mit geringer und zwar verschieden großer Geschwindigkeit in Lösung unter Übergang in die kristallisierende Säure. Durch Liegen an feuchter Luft nehmen sie nach und nach ebenfalls Wasser auf, indem sie schließlich die gleiche Umwandlung erleiden. Endlich erhielt Mylius durch Erhitzen der kristallisierten Säure auf 140° im Einschlußrohre eine sirupöse Masse, die mit Wasser eine opaleszierende Flüssigkeit gibt und sich erst sehr langsam wieder in die kristallisierte Säure zurückverwandelt. Die Flüssigkeit wird durch manche Neutralsalze gefällt, reagiert frisch bereitet sauer auf Kongo, was die gewöhnliche Säure nicht tut, und hat infolgedessen eine wesentlich höhere Leitfähigkeit, als die Lösungen der gewöhnlichen Tellursäure, die aber infolge der erwähnten Umwandlung nach und nach sich verringert. Er nennt diese Säure Allotellursäure und nimmt an, daß sie durch Kondensation oder wie er sich ausdrückt, Polymerisation aus der kristallisierten Säure entsteht, da kryoskopische Bestimmungen ein dreifaches Molekulargewicht ergaben.

Gutbier und Flury[12]) beobachteten beim Eindampfen von Tellursäurelösungen auf dem Wasserbade öfters entweder eine milchweiße Trübung, die weder durch Filtrieren, noch durch Elektrolytzusatz zu entfernen ist, oder die Ausscheidung einer voluminösen, gallertartigen Masse, die sich zwar abfiltrieren, aber nicht rein auswaschen läßt; trocknet man sie, so erhält man einen hornartigen, undurchsichtigen Rückstand, der in Wasser kaum löslich ist. Man sieht hieraus, daß die Tellursäure, die namentlich durch Fällung mit konzentrierter Salpetersäure in wohlkristallisiertem Zustande zu erhalten ist und dann vollkommen klare Lösungen gibt, offenbar unter Kondensation in kolloide und schwerlösliche Polytellursäuren übergehen kann. Der Wassergehalt der kolloiden Säure hängt ganz von der Vorbehandlung und der Erhitzungsdauer ab und die aus den Analysen berechneten Formeln können nur als zufällige angesehen werden.

In vollster Übereinstimmung hiermit fanden Rosenheim und Jander[13]), daß Tellursäurelösungen bei Bestimmung ihrer Gefrierpunktserniedrigung ganz normale Molekulargewichte ergeben, während die Siedepunktsbestimmungen wässeriger Tellursäurelösungen mit steigender Konzentration zunächst eine sehr geringe Erhöhung, dann aber eine Erniedrigung und weiter eine vom Minimum an gerechnete normale Siedepunktserhöhung zeigen. Da keine Verflüchtigung der Tellursäure beim Sieden ihrer wässerigen Lösung eintritt, Tellursäurelösungen auch Wasser gegenüber keine Dampfdruckerhöhung zeigen, so kann die Anomalie nur in einer Kondensation von Tellursäure unter Kolloidbildung ihren Grund haben. Hierfür spricht auch der Umstand, daß ungefähr 15 proz. Tellursäurelösungen unter Schaumbildung und Stoßen ganz wie andere unzweifelhafte Kolloidlösungen sieden.

Das Natriumtellurat $Na_2H_4TeO_6$ läßt sich aus 1 Mol Tellursäure und etwas mehr als 2 Mol NaOH als kristallinischer Niederschlag erhalten. Löslichkeitsbestimmungen führten aber Rosenheim und Jander zu keinem bestimmten Ergebnisse, die Löslichkeit erwies sich vielmehr abhängig von der Sättigungsdauer, und die Lösung zeigte bei makroskopisch vollkommener Klarheit ultramikroskopisch die Eigenschaften einer kolloiden Lösung. Bei längerer Berührung der Lösung mit dem Bodenkörper konnte dies auch schon mit bloßem Auge festgestellt werden. Die Analysen des unverändert kristallinischen Bodenkörpers und der Lösung führten aber gleichmäßig zu der Formel $Na_2H_4TeO_6$. Definierte Polyhydrate und höher basische Salze der Tellursäure konnten ebensowenig dargestellt werden. Das Tellurat bildet vielmehr Adsorptionsverbindungen mit Wasser und Natriumhydroxyd, die ihr Wasser an der Luft ohne Änderung der Kristallgestalt und ohne Verwitterung langsam abgeben.

Beim Versuche Lithiumtellurate darzustellen, zeigte es sich, daß die Zusammensetzung der mikrokristallinisch ausfallenden Bodenkörper abhängig ist von der Konzentration der Mutterlauge. Dies wurde bestätigt durch systematische Versuche, bei denen eine gemessene Menge einer konzentrierten Lithiumhydroxydlösung von bekanntem Gehalte mit wechselnden Mengen einer genau eingestellten Tellursäurelösung und eventuell mit gemessenen Wassermengen versetzt und nach gutem Schütteln und längerer Zeit die über dem Bodenkörper stehende Lösung, die keine oder nur Spuren von Tellursäure enthielt, auf ihren Gehalt an LiOH untersucht wurde. Es ergab sich so eine Exponentialkurve für die Abhängigkeit der Zusammensetzung des Bodenkörpers, ausgedrückt als das Molekularverhältnis $LiOH : H_6TeO_6$, zur Normalität der LiOH-Lösung, die durch Fig. 61 veranschaulicht wird. Rosenheim und Jander konnten ihre Versuchsergebnisse, deren Mittelwerte die gezeichnete Kurve wiedergibt, nicht mit Freundlichs Adsorptionsformel: $\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}$ in Einklang bringen, sie stellten vielmehr eine neue Gleichung mit 3 Konstanten K, a und b auf: $K^x = a(y - b)$, worin x das Molekularverhältnis $LiOH : H_6TeO_6$ im Bodenkörper und y die Normalität der Lösung an LiOH bedeutet. Im vorliegenden Falle sind $K = 2^6 = 64$; $a = 6 \cdot 2^{21}$ und $b = 1/6$, sie weisen aber darauf hin, daß die Gleichung allgemeine Geltung habe. Die Kurve zeigt in unserem besonderen Falle, daß sie bis zum Molekularverhältnis $LiOH : H_6TeO_6 = 3$ der Ordinatenachse so gut wie parallel läuft, also eine eigentliche Adsorption erst nach vollkommener Bildung der Verbindung $Li_3H_3TeO_6 \cdot 6H_2O$ einsetzt.

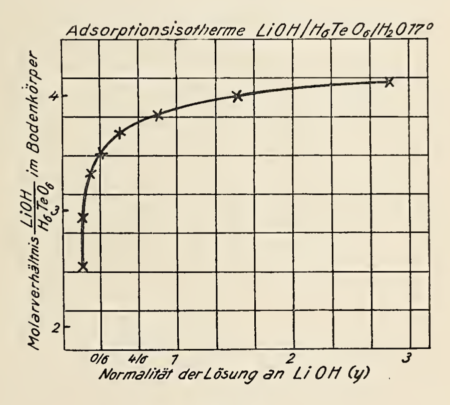


Fig. 61.

Die sauren Tellurate sind durch ältere Untersuchungen wenig genau charakterisiert. Zunächst konnte ein dem Natriumtellurat analoges Kaliumtellurat als Polyhydrat $K_2H_4TeO_6 \cdot 5H_2O$ bei 0^0 in langen Nadeln erhalten werden, das genau wie die Natriumsalze an trockener Luft ohne Ver-

witterungserscheinungen kontinuierlich Wasser abgibt. Dieses Kaliumtellurat adsorbiert aus alkalischen Lösungen Alkali, abhängig von deren Konzentration. Mindert man aber der Tellursäure gegenüber den KOH-Gehalt unter dem der obigen Formel entsprechenden herab, so scheidet sich zwar auch dieses Salz aus, es adsorbiert aber abhängig von der Konzentration der Mutterlauge an Tellursäure diese.

Kolloides Tellursulfid (Gutbier[14]). Bei der Behandlung von möglichst neutralen Lösungen der Verbindungen des vierwertigen Tellurs in stark abgekühltem Zustande mit Schwefelwasserstoff erhält man je nach der Menge gelbbraune, orangerote, rötlichbraune bis schwarzbraune, bläulich opaleszierende Tellursulfidhydrosole, die unter der Bedinguug der Anwendung sehr reiner Reagenzien sehr beständig sind, sich durch Papierfilter unverändert filtrieren lassen nnd durch Dialyse gereinigt werden können, beim Eindunsten über Schwefelsäure aber, durch starke Elektrolyte oder durch Schütteln mit Tierkohle oder Bariumsulfat in das Gel übergehen. Auch längeres Erhitzen wandelt unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in das Gel um. Dagegen beobachtet man beim Ausfrieren des Sols rötlichbraune Flocken, die zum großen Teile beim Wiederauftauen ins Sol sich zurückverwandeln.

Auch durch Behandlung verdünnter Lösungen reiner Tellursäure mit Schwefelwasserstoff erhält man neben einer geringen Ausscheidung dunkelgrau bis braunschwarz gefärbte Hydrosole, die im verdünnten, dialysierten Zustande lichtstahlblau bis grauviolett durchsichtig sind, im auffallenden Lichte aber grau und trübe erscheinen. Ihr Verhalten, auch beim Ausfrieren, ist dem der aus Tellurdioxydlösungen erhaltenen Tellursulfidsolen gleich. Die bei der Darstellung nebenbei entstehenden Ausscheidungen gehen bei häufigem Waschen mit reinem Wasser mit lichtstahlblauer Farbe durchs Filter.

Kolloide Schwermetalltelluride.

Nach einer Patentschrift von Leon Lilienfeld[15]) lassen sich mit Hilfe von Alkylderivaten von Kohlehydraten, die nur in kaltem, nicht in heißem Wasser löslich sind, auch kolloide Schwermetalltelluride herstellen. Die Gewinnung erfolgt analog der der entsprechenden Selenide (siehe dort). Doch enthält die Patentschrift kein Ausführungsbeispiel für kolloide Telluride.

Literatur.

1) A. Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 51 und 349 (1902); **40**, 265 (1904); **42**, 177 (1904); F. Flury, Dissertation Erlangen 1903; F. Resenscheck, Dissert. Erlangen 1904; A. Gutbier, Koll.-Ztschr. **4**, 184, 256 (1909).
2) C. Paal und C. Koch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 534 (1905).
3) A. Gutbier, J. Huber und P. Eckert, Koll.-Ztschr. **29**, 178 (1925).
4) R. Auerbach, Koll.-Ztschr. **38**, 346 (1926).
5) Erich Müller und R. Lucas, Ztschr. Elektrochem. **11**, 521, 931 (1905).
6) The Svedberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1705 (1906); Ark. Kemi etc. K. Svensk. Vetensk. Akad. B. 2, Nr. 21, (1906).
7) Utzino, Koll.-Ztschr. **32**, 150 (1923).
8) P. Fenaroli, Koll.-Ztschr. **16**, 53; Chemikerztg. **38**, 873 (1914).
9) James J. Doolan, Journ. Phys.-Chem. **29**, 178 (1925).
10) J. J. Berzelius, Lehrbuch der Chem. (5. Aufl. 1844), Bd. 2, S. 243.
11) F. Mylius, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 2208 (1901).
12) A. Gutbier und F. Flury, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 100 (1902).
13) A. Rosenheim und G. Jander, Koll.-Ztschr. **22**, 23 (1918).
14) A. Gutbier, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 292 (1902).
15) Léon Lilienfeld, DRP. 403714 (1921).

Polonium (Radium F).

Po(RaF) (Atomnummer 84).

Geschichte der Entdeckung. P. und S. Curie[1]) fanden im Jahre 1898, daß das aus der Pechblende durch die üblichen analytischen Methoden abgeschiedene Wismut eine leicht absorbierbare Strahlung (α-Strahlung) zeigte, deren Aktivität diejenige des Urans um das Hundertfache übertraf. Sie vermuteten, daß dieses Strahlungsvermögen der Beimischung eines radioaktiven Bestandteils, der mit dem Wismut aus stark saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt war, zuzuschreiben sei und nannten diesen Stoff Polonium. Durch fraktionierte Sublimation des Sulfids, durch fraktionierte Fällung des basischen Nitrats aus salpetersaurer Lösung auf Zusatz von Wasser und des Sulfids aus stark salzsaurer Lösung gelang es S. Curie[2]) die aktiven Bestandteile auf etwa das Vierfache der ursprünglichen Mischung anzureichern, aber es gelang zunächst nicht, über dieses geringe Maß hinaus das Polonium vom Wismut zu trennen. Wir wissen heute, daß das von dem Ehepaar Curie aus der Pechblende abgeschiedene Wismut von dem Grundstoff, den wir Polonium oder nach seiner Stellung in der Zerfallsreihe der vom Uran abstammenden Elemente Radium F nennen, nur etwa den hundertmillionsten Teil seines Gewichtes enthielt, und daß auch die an diesem Wismut beobachtete Radioaktivität keineswegs ausschließlich von seinem Gehalt an Polonium herrührte (Rutherford[3])).

Erst im Jahre 1902 zeigte Marckwald[4]), daß man aus dem Wismut der Joachimsthaler Pechblende den aktiven Bestandteil dadurch vom Wismut abscheiden kann, daß man eine Wismutplatte in die salzsaure Lösung des Chlorids taucht. Dann schied sich das edlere aktive Metall als schwarzer Überzug auf der Platte ab und konnte von ihr leicht mechanisch getrennt werden. Dieser Stoff erwies sich bald als identisch mit dem Tellur, abgesehen von seiner Radioaktivität. Deshalb nannte ihn Marckwald[5]) vorläufig Radiotellur. Als er später fand, daß dieses Radiumtellur dem Gewichte nach im Wesentlichen aus Tellur bestand, und als er den radioaktiven Bestandteil abtrennen konnte, verlor dieser Name an Bedeutung und Marckwald[6]) nahm für das von ihm charakterisierte Element den Namen Polonium an.

Vorkommen. Das Polonium bildet das letzte Glied der vom Uran abgeleiteten Zerfallsreihe radioaktiver Stoffe und wandelt sich selbst in das Isotope des Bleis, Uranblei oder Radium G, um. Diese Umwandlung erfolgt in etwa 140 Tagen zur Hälfte (vgl. Umwandlungsgeschwindigkeit). Daraus folgt, daß das Polonium in allen Uranerzen vorkommen muß. Da das Polonium über Radium und Radiumemanation aus dem Uran entsteht, muß es sich spurenweise überall da finden, wo diese Stoffe auftreten, also in ge-

wissen Quellwässern, in der Atmosphäre und in älteren Radiumsalzen. (Elster und Geitel[7]), Rutherford[3])). So erklärt sich auch seine Auffindung in Quellsedimenten gewisser japanischer Thermen[8]). Seiner Entstehung aus dem Radium geht die Bildung eines verhältnismäßig langlebigen Zwischenprodukts, des Radium D, voraus, eines Isotopen des Bleis. Dessen Halbierungskonstante beträgt 16 Jahre. Daraus folgt, daß das aus Uranerzen abgeschiedene Blei nach längerem Lagern immer einen gewissen Gehalt an Polonium zeigen muß, der nur mit der langsamen Zerfallskonstante des Radium D abklingt.

Der Gehalt primärer Uranerze, also besonders der Pechblenden, an Polonium, läßt sich, da sich in ihnen Polonium und Uran im radioaktiven Gleichgewicht befinden, aus dem Verhältnis der Halbierungskonstanten dieser beiden Elemente, nämlich 0,38 Jahre: $5 \cdot 10^9$ Jahren berechnen. Auf je ein Gramm Uran kommen in der Pechblende also $7 \cdot 10^{-11}$ g Polonium. In sekundären Uranmineralien kann der Poloniumgehalt geringer sein[9]).

Gewinnung. Aus den Rückständen von der Aufarbeitung der Pechblende läßt sich das Wismut nach bekannten Methoden in Form von Sulfid oder Oxychlorid gewinnen. Dabei folgt das Polonium quantitativ dem Wismut. Die Trennung des Poloniums vom Wismut erfolgt nach Marckwald[4, 5, 10]) in der Weise, daß man entweder in die Lösung der Chloride eine Wismutplatte taucht, auf der sich das Polonium zusammen mit dem das Wismut der Pechblende zunächst stets verunreinigenden Tellur als mechanisch leicht abzulösender Niederschlag absetzt, oder daß man die Lösung mit Stannochloridlösung versetzt, wobei das Polonium gleichfalls zusammen mit Tellur abgeschieden wird. Das so gewonnene poloniumhaltige Tellur wird entweder in das Chlorid übergeführt und aus der salzsauren Lösung das Tellur durch Erwärmen mit Hydrazinchlorhydrat gefällt, wobei das Polonium in Lösung bleibt und nun auf jedem unedleren Metall wie Kupfer oder Silber niedergeschlagen werden kann, oder es wird das poloniumhaltige Tellur in Salpetersäure gelöst, die Lösung abgedampft und der Rückstand mit wässerigem Ammoniak behandelt. Dabei geht die tellurige Säure in Lösung, während das Polonium zusammen mit dem in kleiner Menge noch vorhandenen Verunreinigungen zurückbleibt. So gelang es aus 5 Tonnen Joachimsthaler Uranerzrückständen das Polonium bis auf eine Menge von 3 mg zu konzentrieren, in denen aber der Poloniumgehalt höchstens 25 Proz. ausmachte. M. Curie und A. Debierne[11]) haben ein nur wenig abgeändertes Verfahren der Poloniumgewinnung beschrieben.

Für die Gewinnung des Poloniums aus gealtertem Blei, das aus Uranrückständen herstammt, haben St. Meyer und E. v. Schweidler[12]) ein elektrolytisches Verfahren ausgearbeitet. Sie elektrolysieren die Lösung des Azetats mit einer Stromdichte von $4 \cdot 10^{-6}$ Ampere/cm², wobei sich auf der Kathode nur Polonium abscheidet. F. Paneth und G. v. Hevesy[13]) verbesserten dieses Verfahren, indem sie das Bleinitrat aus Wasser krystallisieren ließen. Dabei verbleibt das Polonium mit dem Rest des Bleinitrats in der Mutterlauge, die auf diese Weise stark an Polonium angereichert werden kann. Diese fast neutrale Lösung wird mit 0,16 Milliampere pro cm² elektrolysiert.

Noch ein anderes Verfahren, um aus solchen Bleinitratlösungen das Polonium anzureichern, hat F. Paneth[14]) beschrieben. Wenn man die neu-

tralen Nitratlösungen dialysiert, so geht das Polonium durch die Scheidewand nicht hindurch, weil es als Hydroxyd kolloidal gelöst ist.

Selbstverständlich kann die elektrolytische Methode auch benutzt werden, um aus Radiumsalzlösungen das durch Altern des Salzes gebildete Polonium zu gewinnen.

Chemische Eigenschaften. Da die schnelle Umwandlung des Poloniums und die dadurch bedingte Geringfügigkeit seines Vorkommens in den Uranerzen seine völlige Reindarstellung nicht gestattet, so ist über seine chemischen Eigenschaften nur wenig bekannt. Seine Abscheidung gelang nur auf Grund der Hypothese[15]), daß es die zur Zeit seiner Auffindung noch bestehende Lücke im periodischen System der Elemente ausfülle, die auf das Wismut folgte. Es kann jetzt als sicher gelten, daß diese Hypothese zutreffend war. Das Polonium ähnelt dem Tellur durch seine Stellung in der Spannungsreihe, durch die leichte Reduzierbarkeit seiner Chloridlösung, durch die starke Hydrolyse des Chlorids und Nitrats, durch die Fällbarkeit des Sulfids aus saurer Lösung und durch die noch näher zu besprechende Fähigkeit sich mit Wasserstoff zu verbinden, es unterscheidet sich von ihm scharf durch die geringere Reduzierbarkeit seiner Salzlösungen, durch die Unlöslichkeit des Hydroxyds in Ammoniak und des Sulfids in Schwefelalkalien.

Das elektrochemische Verhalten des Poloniums ist von G. v. Hevesy und F. Paneth[16]) studiert worden. Die Zersetzungsspannungskurve des Poloniums läßt auf ein Normalpotential des Poloniummetalls von 0,57 Volt und auf die Existenz eines Poloniumsuperoxyds schließen, dem ein Normalpotential von 0,89 Volt zukommt. F. Paneth[39]) zeigte, daß Polonium, das auf einer Goldblattelektrode niedergeschlagen ist, von dieser in alkalischer Lösung sowohl anodisch wie kathodisch abgelöst werden kann, daß also daß Polonium wie das Tellur ein Zwitterelement ist.

Atomgewicht. Die Stellung des Poloniums im periodischen System ist völlig sichergestellt durch seine Entstehung aus dem Radium, wobei sich unter den Zwischenkörpern vier α-Strahler befinden. Sein Atomgewicht berechnet sich also aus dem des Radiums (226) durch Verminderung um $4 \times 4 = 16$ zu 210. Es folgt demnach auf das Wismut (209). Durch Untersuchung des Hochfrequenzspektrums haben M. Siegbahn und E. Friman[17]) die Atomnummer 84 bestätigt.

Physikalische Eigenschaften. Polonium verflüchtigt sich gegen 1000^0. Es vermag bei der Abscheidung aus der Lösung seines Chlorides mittels Zinnchlorür zum kleinen Teil in den kolloidalen Zustand überzugehen[18]). Versuche, dem Polonium zukommende Spektralinien festzustellen, sind mehrfach unternommen worden. Anspruch auf Beachtung verdient nur eine Untersuchung von S. Curie und A. Debierne[18a]), bei der diese die folgenden Linien beobachteten, die sie dem Polonium zuschreiben: 4642.0 schwach, 4170.5 stark, 3913.6 schwach, 3652.1 sehr schwach.

Poloniumwasserstoff. Daß sich Polonium beim Überleiten von Wasserstoff mit diesem spurenweise zu gasförmigen Poloniumwasserstoff zu verbinden vermag, hat zuerst Lawson[19]) beobachtet. Paneth[20]) zeigte dann, daß man diese Verbindung durch Eintragen von Magnesium in eine salzsaure Lösung von Poloniumionen erhalten kann. Man kann auch so verfahren,

daß man Polonium auf einer Magnesiumelektrode elektrolytisch niederschlägt oder das auf einer Platinkathode niedergeschlagene Polonium durch Erhitzen verflüchtigt und den Dampf sich über Magnesiumpulver kondensieren läßt. In beiden Fällen liefert das mit Polonium beladene Magnesium bei der Behandlung mit Salzsäure Poloniumwasserstoff. Die Ausbeuten betragen bei der ersteren Methode etwa 0,1 Proz. der angewandten Poloniummenge an gasförmiger Wasserstoffverbindung, bei der letzteren noch weniger. Der Poloniumwasserstoff läßt sich aus dem Gemenge mit Wasserstoff dadurch abscheiden, daß man das Gas durch flüssige Luft leitet, wobei der größte Teil des Poloniumwasserstoffes kondensiert wird. Freilich zersetzt er sich in der kondensierten Form selbst bei der tiefen Temperatur so schnell, daß sich beim Herausnehmen des Kondensationsröhrchens aus der Kühlflüssigkeit nur mehr ein geringer Bruchteil des kondensierten Gases verflüchtigt. Bei gewöhnlicher Temperatur zerfällt er auch in der großen Verdünnung durch Wasserstoff, wie er nach obigem Verfahren erhalten wird, bereits in etwa 5 Minuten zur Hälfte, noch schneller bei Gegenwart von Trockenmitteln, wie Kalciumchlorid, ferner von lufthaltigem Wasser, Alkalilauge oder Silbernitratlösung.

Lebensdauer. Die Halbwertszeit des Poloniums haben zuerst unabhängig von einander St. Meyer und E. v. Schweidler[21]) und Marckwald[10]) bestimmt. Erstere fanden etwa 135 Tage, letzterer 139,8 Tage. In späteren Untersuchungen fanden

Meyer u. v. Schweidler[22])	134,5—138,9 Tage
Marckwald, Greinacher, Hermann[23])	139,6 „
Rutherford[24])	143 „
S. Curie[25])	140 „
Waters[26])	148 „
Regener[27])	136,0 „
v. Schweidler[28])	136,5 „
Girard[29])	135,6 „
Maracineanu[30])	139,5 „

Der neueste Wert von Maracineanu, der mit den Marckwaldschen sehr nahe übereinstimmt, ist unter Berücksichtigung aller experimentellen Erfahrungen mit großer Sorgfalt bestimmt, und dürfte daher als der wahrscheinlich beste anzunehmen sein.

Strahlung. Polonium verwandelt sich unter α-Strahlung in Uranblei: die Reichweite der α-Strahlen ist in neuerer Zeit vielfach mit großer Genauigkeit gemessen worden. Für atmosphärische Luft unter normalem Druck fanden bei 15°:

Geiger, Nuttal[31])	3,77 cm
Hovárik[32])	3,76 „
Taylor[33])	3,77 „
Meyer, Hess, Paneth[34])	3,85 „
Lawson[35])	3,86 „
Geiger[36])	3,925 „
Jr. Curie[37])	3,85 „

Die vier zuletzt angeführten Werte liegen sehr nahe beieinander. Der Mittelwert aus ihnen beträgt 3,87 cm und dürfte bis auf eine Einheit der letzten Stelle genau sein. Die Anfangsgeschwindigkeit der Strahlen findet Jr. Curie[38]) zu $1{,}593 \cdot 10^9$ cm/sec.

Isotope. Mit den Polonium sind die folgenden Elemente isotop: Aktinium C′, Thorium C′, Radium C′, Aktinium A, Thorium A, Radium A. Die Elemente sind nach der Höhe ihrer Atomgewichte geordnet, die zwischen 210 und 218 liegen.

Literatur.

1) P. Curie, S. Curie, C. r. **127**, 175, 1215 (1898).
2) S. Curie, Recherches sur les substances radio-actives, Paris 1903.
3) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **10**, 290 (1905).
4) W. Marckwald, Ber. **35**, 2285 (1902).
5) W. Marckwald, Ber. **35**, 4239 (1903).
6) W. Marckwald, Phys. Z. **7**, 369 (1906).
7) J. Elster, H. Geitel, Phys. Z. **2**, 590 (1901).
8) M. Hayakawa, T. Nakano, Z. anorg. Chem. **78**, 183 (1912).
9) W. Marckwald, Al. S. Russel, Jahrb. f. Radioakt. **8**, 457 (1911).
10) W. Marckwald, Ber. **38**, 591 (1905).
11) S. Curie A. Debierne, C. r. **150**, 386 (1910); Le Radium **7**, 38 (1910).
12) St. Meyer, E. v. Schweidler, Wien. Akad. Ber. **115**, 697 (1906).
13) F. Paneth, G. v. Hevesy, Wien. Akad. Ber. **122**, 1049 (1913).
14) F. Paneth, Wien. Akad. Ber. **121**, 2193 (1912); **122**, 1079 (1013).
15) W. Marckwald, Phys. Z. **4**, 51 (1902).
16) G. v. Hevesy, F. Paneth, Monatsh. **34**, 1593 (1913).
17) M. Siegbahn, E. Friman, Phys. Z. **17**, 61 (1916).
18) W. Marckwald, Ber. **36**, 2562 (1903).
18a) S. Curie, A. Debierne, Siehe S. Curie, Traité de radioactivité, Paris 1910, Bd. I, S. 184.
19) R. W. Lawson, Monatsh. **36**, 845 (1915).
20) F. Paneth, Ber. **51**, 1704 (1918); Z. Elektroch. **24**, 298 (1919); **26**, 452 (1920); mit A. Johannsen, Ber. **55**, 2622 (1922).
21) St. Meyer, E. v. Schweidler, Wien. Akad. Anz. Nr. 25, 1. Dez. 1904.
22) St. Meyer, E. v. Schweidler, Wien. Akad. Ber. **114**, 389 (1905); **115**, 63, (1906); Phys. Z. **7**, 257 (1906).
23) W. Marckwald, H. Greinacher, H. Herrmann, Jahrb. f. Radioakt. **2**, 136 (1905).
24) E. Rutherford, Phil. Mag. (6) **10**, 290 (1905).
25) S. Curie, C. r. **142**, 273 (1906).
26) J. W. Waters, Phil. Mag. (6) **19**, 905 (1910).
27) E. Regener, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1027 (1911).
28) E. v. Schweidler, Verh. d. D. Phys. Ges. **14**, 539 (1912).
29) R. Girard, Le Radium **10**, 195 (1913).
30) St. Maracineanu, C. r. **176**. 1879 (1923).
31) H. Geiger, J. M. Nuttall, Phil. Mag. (6) **22**, 613 (1911).
32) A. F. Kovárik, Le Radium **11**, 69 (1914).
33) T. S. Taylor, Phil. Mag. (6) **26**, 402 (1914).
34) St. Meyer, V. F. Heß, F. Paneth, Wien. Akad. Ber. **123**, 1459 (1914).
35) R. W. Lawson, Wien. Akad. Ber. **124**, 509 (1915).
36) H. Geiger, Zeitschr. f. Physik **8**, 45 (1922).
37) Jr. Curie, C. r. **176**, 434 (1923).
38) Jr. Curie, C. r. **175**, 220 (1922).
39) F. Paneth, Z. Elektroch. **31**, 572 (1925).

Nachträge.

Sauerstoff.

(H. Ley.)

Darstellung, Technisches (zu Seite 12).

A. Sander (Z. f. komp. und flüss. Gase, **24**, 29); Elektrolytische Gewinnung von Sauerstoff und Wasserstoff mit Hilfe der Zellen von Schuckert & Co. sowie von Holmboe.

G. Kaßner, Plumboxanverfahren (Metall und Erz, **22**, 154; Z. f. angew. Chem. **38** (1925), 405).

Zur Theorie der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung siehe die Arbeiten von F. Jirsa und K. Loris (Z. f. physik. Chem. **114** (1924), 235) und F. Jirsa (ebenda, **114** (1924), 241), in denen die Anodenverhältnisse an Mg-, Cd-, Zn-, Hg- und Pd-Elektroden in alkalischen Lösungen untersucht werden.

Eigenschaften des Sauerstoffs (zu Seite 16).

Für das Litergewicht des Sauerstoffs fanden Baxter und Starkweather (Proc. Nat. Acad. Washington, **10** (1924), 476; **12** (1926), 699) 1,42898, ein Wert, der dem von Moles berechneten Mittelwerte $1{,}42892 \pm 0{,}00003$ nahe liegt; siehe hierzu: Ber. D. Chem. Ges. **60** (1927), 2.

Die Abweichung vom Boyleschen Gesetze bei kleinen Drucken

$$1 + \lambda = (p \cdot v)_0 / (p \cdot v)_{1\,atm}$$

ist von Guye und Batuecas (Helv. Chim. Acta, **5** (1922), 532. vgl. Batuecas ebenda, **5** (1922), 544) zu $1 + \lambda = 1{,}00085 \pm 0{,}00002$ ermittelt worden. Eine Neubestimmung des Wertes von Batuecas, Maverick und Schlatter (Journ. Chim. phys. **22** (1925), 131) hat den sehr nahe liegenden Wert 1,00087 ergeben. Doch haben diese letzten Messungen die Kritik der D. Atomgewichtskommission (Ber. D. Chem. Ges. **59**, III (1926)) herausgefordert, die den älteren Wert 1,00097 von Jacquerod und Scheuer (Mem. Soc. Phys. de Hist. nat. Genève, **35** (1908), 661) für richtiger hält. Siehe hierzu: Moles (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 740), wo wichtige Zusammenstellungen der Litergewichte und Kompressibilitäten zu finden sind.

H. J. Eadie und J. Satterly (Proc. Roy. Soc. Canada [3] **16** (1923)) bestimmten die Brechungsindices für Sauerstoff bei Drucken von 16—39 atm und finden in diesem Gebiete die Gladstone-Dalesche Formel bestätigt.

G. Tammann und F. Runge (Z. f. anorg. Chem. **156**, (1926), 85), Abhängigkeit des Potentials der Sauerstoffelektrode vom Druck.

Spektren (zu Seite 19).

Über Emissionslinien im Sauerstoffspektrum und deren Einordnung in das Serienschema siehe J. J. Hopfield und R. T. Birge (Nature, **112** (1924), 790); vgl. Astrophys. Journ. **59**, 114; J. J. Hopfield (Phys. Rev. [2] **21**, 710).

Über ultraviolette Emissionsbanden des Sauerstoffs siehe R. C. Johnson (Proc. Roy. Soc. London A. **105** (1924), 683).

Seriensysteme des Sauerstoff-Bogenspektrums: O. Laporte (Naturwiss. **12**, (1924), 598).

Über das Linienspektrum des ionisierten Sauerstoffs siehe F. Croze (Compt. rend. de l'Acad. franç. **180** (1925), 277, 432).

Das Bandenspektrum des Sauerstoffs in der positiven Säule und bei Gleichstromentladung wird nach M. Toussaint (Z. f. Phys. **19** (1923), 271) durch indifferente Zusätze wie Jod und Argon nicht verändert.

Das Absorptionsspektrum des Sauerstoffs im kurzwelligen Gebiete und dessen Temperaturabhängigkeit haben Chr. Füchtbauer und E. Holm (Phys. Z. **26** (1924), 346) gemessen. Das Spektrum wird bei steigender Temperatur intensiver und dehnt sich weiter nach längeren Wellen aus.

J. C. Mc Lennan und Mitarbeiter (Proc. Roy. Soc. London A. **108** (1925), 501; Nature, **118**, (1926), 441) fanden, daß in Sauerstoff bei 1—3 mm Druck sowie in Gemischen von N_2, O_2 und He bei sehr hohen Stromdichten die grüne Nordlichtlinie 5577 Å auftritt, die vielleicht einem noch unbekannten Spektrum des Sauerstoffs angehört. Siehe hierzu L. Vegard (Nature, **118** (1926), 801), D. A. Keys (Nature, **119** (1927), 162), D. A. Keys (Nature, **119** (1927), 162).

Sauerstoff als Mischungsbestandteil, Luft (zu Seite 22).

Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff in Silber. E. W. R. Stracie und F. M. G. Johnson (Proc. Roy. Soc. London A. **112** (1926), 542).

Löslichkeit von O_2 in Silber, N. Parravano und G. Malquori (Atti R. Acad. d. Linc. Roma [6] **1** (1925), 417). —

Genaue Messungen der Dichte der Luft mit Hilfe der Schwebewage sind vor A. Stock und G. Ritter (Z. f. angew. Chem. **39** (1926), 1463) innerhalb eines Zeitraums von mehreren Monaten ausgeführt mit dem Ergebnis, daß die Dichte der trockenen und CO_2-freien Luft Schwankungen von 1,29135 bis 1,29305, d. h. von 0,13% aufwies.

Über Berechnung der Drucke von O_2-N_2-Gemischen siehe L. Frank (Z f. physik. Chem. **114** (1925), 257); Ber. D. Chem. Ges. **58** (1925), 962).

Jodgehalt der Luft: Th. v. Fellenberg (Biochem. Z. **152** (1924), 135).

Messung des Ozongehaltes in der irdischen Atmosphäre G. M. B. Dobson und D. N. Harrison (Proc. Phys. Soc. London **22** (1925), 74).

Kinetik der Oxydationsvorgänge, Entflammungen, Explosionen usw. (zu Seite 46).

Hier sind vor allem die wichtigen Versuche und Betrachtungen J. Langmuirs über Oxydationsreaktionen an Oberflächen (Adsorptionsschichten) zu erwähnen, siehe Trans. Faraday Soc. **17** (1922), 607, 621, durch die z. B. der Mechanismus der katalytischen Wirkung der Knallgas- und Kohlenoxydverbrennung weitgehend aufgeklärt wurde.

E. K. Rideal und W. M. Wright (Journ. Chem. Soc. **127** (1925), 1347), Oxydationen an Adsorptionsoberflächen bei niedrigen Temperaturen; vgl. Rideal (Journ. Chem. Soc. **121** (1922), 309).

D. L. Chapman, J. E. Ramsbottom, C. G. Trotman (Proc. Roy. Soc. London A. **107** (1925), 92), Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff bei Gegenwart von Silber und Gold.

W. M. Wright, Oxydationen an Kohle (Proc. Cambridge Phil. Soc. **23** (1926), 187).

A. F. Burton (Journ. Am. Chem. Soc. **45** (1923), 887, 900), Adsorption von Sauerstoff an katalytisch wirkende Oxyde wie CuO, Fe_2O_3, V_2O_5 u. a.

Die Entflammungstemperatur des Wasserstoffknallgases bei einer Mischung von etwa $3H_2:O_2$ liegt nach H. v. Wartenberg (Z. f. physik. Chem. **105** (1923), 205) bei Vermeidung von katalytisch wirkenden Oberflächen bei 642^0 während bisher 560—590^0 angenommen wurde.

R. W. Fenning (Phil. Trans. Roy. Soc. London A. **225** (1926), 331) hat den Einfluß von Wasserdampf auf die Explosion von Kohlenoxyd-Luft- und Methan-Luft-Gemischen untersucht.

W. A. Bone und Mitarbeiter (Proc. Roy. Soc. London A. **110** (1926), 615, 634), Verbrennung gut getrockneter Kohlenoxyd-Sauerstoff-Gemische.

W. Payman (Journ. Chem. Soc. London **123** (1923), 412), Fortpflanzung der Flamme in zusammengesetzten Gasgemischen.

W. Payman und Mitarbeiter (Journ. Chem. Soc. London **123** (1923), 420, 426), Detonationsgeschwindigkeiten in komplexen Gasgemischen; Einfluß des Druckes auf die Entflammbarkeitsgrenzen der Gemische von Kohlenwasserstoffen mit Luft.

C. Campbell und D. W. Woodhead (Journ. Chem. Soc. **1926**, 3010), Verbrennung von Gasen durch eine Explosionswelle.

S. C. Lind (Trans. Faraday Soc. **22** (1926), 289), Ionisation und Gasexplosion, Elektronentheorie der Flammenausbreitung.

W. E. Garner (Trans. Faraday Soc. **22** (1926), 253), Allgemeines über Explosionsreaktionen.

W. E. Garner und S. W. Saunders (Trans. Faraday Soc. **22** (1926), 324), Ionisation bei Wasserstoff-Sauerstoffexplosionen.

Autoxydation, Katalyse usw. (zu Seite 55).

W. Traube und W. Lange, Zur Kenntnis der Reduktions-, Oxydations- und Autoxydationsvorgänge. Prüfung der Wielandschen Theorie, Autoxydation aliphatischer, Kupfer in komplexer Bindung enthaltender Amino- und Polyhydroxylverbindungen (Ber. D. Chem. Ges. **58**, (1925), 2773).

Ch. Moureu und Ch. Dufraisse, Autoxydation (organische Verbindungen), Zusammenfassung: Chem. Rev. **3**, (1926), 113.

Für die Deutung der Rolle des Sauerstoffs bei katalytischen Hydrierungen kommen u. a. noch folgende Arbeiten in Betracht:

R. Willstätter und E. Waldschmidt-Leitz (Ber. D. Chem. Ges. **54** (1920), 113). — M. Bodenstein (Ann. d. Chem. **440** (1924), 177). — Wood (Phil. Mag. [6] **42** (1921), 729; **44** (1922), 538; Proc. Roy. Soc. London A. **97** (1921), 455; **102** (1922), 1). — K. F. Bonhoeffer (Z. f. physik. Chem. **113** (1924), 199). — C. Kelber (Ber. D. Chem. Ges. **57** (1924), 136). — R. Kuhn, Naturwiss. **13** (1925), 169, woselbst noch weitere Literatur.

Biologische Oxydationsvorgänge (zu Seite 70).

Gelegentlich eingehender Untersuchungen des Katalasefermentes wurden gegen die von Warburg aufgestellte Schwermetalltheorie der Atmung von Wieland (Lieb. Ann. **445** (1925), 181) sowie Hennichs (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 218) Einwände erhoben, die Warburg jedoch nicht gelten läßt (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 739).

Nachweis und Bestimmung des Sauerstoffs (zu Seite 72).

P. G. T. Hand (Journ. Chem. Soc. Lond. **123** (1923), 2573), Bestimmung kleiner Sauerstoffmengen.

J. N. Friend (Chem. News, **130** (1925), 163), Anordnung zur Analyse des gelösten Sauerstoffs nach der Methode von Winkler.

E. Schulek (Z. f. analyt. Chem. **68** (1926), 22), Nachweis geringer Mengen Sauerstoff in Gasgemischen. Entfernen des gelösten Sauerstoffs aus Flüssigkeiten vgl. L. W. Winkler, Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs in Lunge-Berl, Techn. Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., I, 569 (1921), Z. f. analyt. Chem. **53** (1914), 665.

W. Jefinow (Biochem. Z. **155** (1924), 371), Colorimetrische Bestimmung des Sauerstoffs mit Indigocarminleukobase.

G. Alsterberg (Biochem. Z. **159** (1925), 36), Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs bei Gegenwart von salpetriger Säure.

B. Neumann (Chem. Ztg. **49** (1925), 585), Bestimmung des Sauerstoffgehaltes im Handelssauerstoff.

W. Steuer (Chem. Ztg. **49** (1925), 713), Bestimmung des Sauerstoffs im Elektrolytwasserstoff.

L. F. Fieser (Journ. Am. Chem. Soc. **46** (1924), 2639), Neues Absorptionsmittel für Sauerstoff.

Ozon (zu Seite 73).

Darstellung und Bildung (zu Seite 74).

Ozonbildung aus Luft bei erhöhtem Druck und bei Hochfrequenzwechselstrom: H. v. Wartenberg und M. Treppenhauer (Z. f. Elektrochem. **31**, 633, 636 (1925)).

Untersuchung über den Einfluß der Art der Elektroden (Cu, Au, Ag, Al) und ihrer Größe auf die Bildung von Ozon unter niederem Druck: Ph. T. Newsome (Journ. Am. Chem. Soc. **48** (1926), 2035). Die durch Einstrahlung ($\lambda = 2537$ Å) angeregten Hg-Atome vermögen Sauerstoff von Atmosphärendruck zu ozonisieren: R. G. Dickinson und M. S. Sherill (Proc. Nat. Acad Washington **12** (1926), 175).

F. Krüger und O. Utesch (Ann. d. Phys. [4] **78** (1925), 113) haben die Ozonbildung in strömendem O_2 durch den Stoß von Kathodenstrahlen untersucht; es wurde u. a. festgestellt, daß die von M. Moeller behauptete Äquivalenz zwischen den in N_2 gebildeten Ionen und der in O_2 bei derselben Kathodenstrahlenintensität gebildeten O_3-Moleküle nicht besteht. Die Ozonbildung durch Kathodenstrahlen ist nicht an die Ionisation gebunden, sondern

die durch den Stoß der Elektronen angeregten O_2-Moleküle bilden durch Zusammenstoß mit anderen, nicht angeregten Ozon, wie das auch nach der photochemischen O_3-Bildung zu erwarten ist.

W. E. Downey (Journ. Chem. Soc. London, **125** (1924), 347), Beziehung zwischen dem Leuchten des Phosphors und der Ozonbildung.

E. H. Riesenfeld und H. v. Gündell (Z. f. physik. Chem. **119** (1926), 319), untersuchten mit Hilfe einer Mikroflamme die Bildung von H_2O_2 und O_3 in der Knallgasflamme und fanden, daß man bei optimaler Kühlung nur H_2O_2 erhält. Die Ozonbildung findet erst außerhalb der Knallgasflamme und nur dann statt, wenn die Abschreckung der Flammengase nicht stark genug ist, um den Zerfall des H_2O_2 in H_2O und atomaren Sauerstoff zu verhindern.

Eigenschaften (zu Seite 82).

A. L. Spangenberg (Z. f. physik. Chem. **119** (1926), 419) hat den Dampfdruck des Ozons zwischen -193^0 und -183^0 nach zwei Methoden gemessen; für diese sowie die bei höherer Temperatur ausgeführten Messungen von Beja gilt die Nernstsche Näherungsformel

$$\log p_{mm} = -\frac{\lambda_0}{4{,}571\,T} + 1{,}75 \log T - \frac{\varepsilon T}{4{,}571} + C$$

$\lambda_0 = 3700$, $\varepsilon = 0{,}05099$, $C = 5{,}850$. Der Siedepunkt ergibt sich zu $-112{,}3^0$, die Verdampfungswärme beim Siedepunkt zu 2995 cal/Mol, die konventionelle chemische Konstante hat den Wert 2,97 (p in atm).

Für Lösungen des Ozons in organischen Flüssigkeiten (Eisessig, Dichloressigsäure, Essigsäureanhydrid, Tetrachlormethan u. a.) gilt das Henrysche Gesetz, die Löslichkeit ist größer als in Wasser. H. v. Wartenberg und G. v. Podjaski (Z. f. anorgan. Chem. **148** (1925), 391).

Ozonzerfall (zu Seite 89).

Ozonzerfall in rotem Licht: G. Kistiakowsky (Z. f. physik. Chem. **117** (1926), 337).

Thermische Zersetzung von Ozon für sich und bei Gegenwart von inerten Gasen: R. O. Griffith und A. Mc Keown (Journ. Chem. Soc. London **127** (1925), 2086); Photochemische und thermische Ozonzersetzung: R. O. Griffith und A. Mc Keown (Z. f. physik. Chem. **120** (1926), 236). Die Arbeit enthält u. a. theoretische Erörterungen über den Mechanismus des Ozonzerfalls.

Vorschlag zur Deutung des Mechanismus der Ozon-Chlorreaktion: A. J. Allmand (Z. f. physik. Chem. **120** (1926), 245); siehe auch die Diskussionen Z. f. physik. Chem. **120** (1926), 250.

Bestimmung (zu Seite 98).

Schnellmethode zur Bestimmung des Ozons: H. B. Mc Donnell (Ind. and Engin. Chem. **18**, 135). Analyse von Lüftungsozon: H. v. Wartenberg und G. v. Podjaski (Z. f. anorg. Chem. **148** (1925), 391).

Schwefel.

(I. Koppel.)

Element.

Isotope (zu S. 137). Das unganzzahlige Atomgewicht des Schwefels läßt darauf schließen, daß seine Atome ein Gemisch von Isotopen sind. In der Tat ist es Aston (Nature **117**, 893; 1926) gelungen zu zeigen, daß neben der Atomart S_{32} auch (insgesamt zu 3%) die Atomarten S_{33} und S_{34} vorhanden sind. Aus der Intensität der Linien ergab sich ein Atomgewicht von etwa 32,07.

Verwendung (zu S. 140). Holz und Beton lassen sich mit Schwefel tränken und erhalten dadurch wertvolle Eigenschaften als Baustoffe für Gefäße; insbesondere sollen elektrolytische Zellen aus schwefeldurchtränktem Beton sich bewährt haben (ohne Namen; Chem. Metallurg. Engineering **33** (1926), 646).

Löslichkeit (zu S. 198). Die Gleichgewichte: S-p-Xylol, S-Pyridin, S-Chinolin sind von Hammick und Holt (Journ. chem. Soc. **1926**, 1995) untersucht worden; die Systeme sind als pseudoternär anzusprechen. Die kritische Lösungstemperatur des Schwefels in Chinolin liegt bei 97°, in Pyridin bei 160°.

Brechungsvermögen in Verbindungen. Strecker und Spitaler (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 1754) haben für zahlreiche organische Schwefelverbindungen bekannter Konstitution — Sulfide, Sulfone, Sulfoxyde, symm. und asymm. Sulfite und Sulfate — die Molekularrefraktion festgestellt und daraus für das Schwefelatom sowie gewisse „Gruppen" die „Atomrefraktion" oder das „optische Inkrement" dieser Gruppen berechnet. Die erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der R_α, R_{He} die Atom- oder Gruppenrefraktion für die Linien H_α und He und $R_\beta—R_\alpha$ und $R_\gamma—R_\alpha$ die Dispersionen für die Linien $H_\beta—H_\alpha$ und $H_\gamma—H_\alpha$ bedeuten. Die Bindungsart des Schwefels ist aus der ersten Spalte ersichtlich, in der c ein Kohlenstoffatom des an S gebundenen Radikals darstellt.

Atome oder Gruppen	R_α	R_{He}	$R_\beta - R_\alpha$	$R_\gamma - R_\alpha$
$c—S^{II}—c$	7,73	7,80	0,22	0,37
$c—S^{IV}—c$	6,95	6,98	0,14	0,25
$c—S^{VI}—c$	5,35	5,35	—0,02	0,02
c—SO—c	8,53	8,59	0,21	0,34
$c—SO_2—c$	8,58	8,61	0,10	0,17
$c—O\cdot SO_2—c$	9,78	9,81	0,11	0,19
c—O·SO.O—c	11,08	11,13	0,18	0,30
$c—O\cdot SO_2\cdot O—c$	11,07	11,10	0,10	0,18

Die Zahlen zeigen, daß für S^{II}, S^{IV} und S^{VI} Atomrefraktionen und Dispersionen recht verschieden sind; merkwürdigerweise aber zeigen die Gruppen —SO— und $—SO_2—$ sowie —O·SO·O— und $—O\cdot SO_2\cdot O—$ übereinstimmende Refraktionswerte. Hiernach ist also in gewissen Fällen die

Refraktion zur Konstitutionsbestimmung verwendbar. Mit diesen Messungen stimmen am besten die folgenden Formelbilder überein:

Sulfone	sym. Sulfite	asym. Sulfite	Sulfate.
S(=O)(=O)(R)R	S(=O)(OR)OR	S(=O)(=O)(R)OR	S(=O)(=O)(OR)OR

Schwefelwasserstoff.

Als Lösungsmittel (zu S. 227). Biltz und Keunecke (Z. anorg. allg. Chem. **147** (1925), 171) konnten bestätigen, daß im allgemeinen flüssiger Schwefelwasserstoff für anorganische Stoffe kein gutes Lösungsmittel ist. Ohne Reaktion sind darin löslich: CCl_4, CBr_4, $SiCl_4$, PCl_3, CS_2, SO_2; dagegen tritt Umsetzung (zu Sulfiden) ein mit $AsCl_3$, PCl_5, $SbCl_5$ und S_2Cl_2. Von diesen Ergebnissen weicht in manchen Punkten eine etwas ältere Untersuchung von Quam (Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 103) ab, in der gleichfalls die Löslichkeit zahlreicher organischer und anorganischer Stoffe in flüssigem Schwefelwasserstoff ermittelt wurde; z. B. fand Quam eine Reaktion zwischen SO_2 und H_2S und beobachtete die Bildung eines Hydrates $H_2S \cdot 5{,}7\,H_2O$. Das elektrische Leitvermögen von Lösungen anorganischer und organischer Stoffe in flüssigem Schwefelwasserstoff haben Quam und Wilkinson (Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 989) festgestellt. Nicht leitende Lösungen bilden $KHSO_4$, NH_4HSO_4, $BrCl_3$, CS_2, dagegen leiten die Lösungen von HCl, Cl_2, Br_2, J_2, JCl_3, S_2Cl_2, PCl_3, PBr_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SnCl_4$; besonders erheblich ist das Leitvermögen einer Jodlösung.

(Zu S. 247.) Das **System H_2S—BF_3** ist von Germann und Booth (Journ. phys. Chem. **30** (1926), 369) untersucht worden, die die Erstarrungslinien nach dem Verfahren der thermischen Analyse bestimmten. Sie fanden eine Verbindung $H_2S \cdot BF_3$, die durch ein flaches Schmelzpunktmaximum bei -137^0 charakterisiert ist; die eutektischen Punkte zwischen dieser Verbindung und den beiden Komponenten liegen bei -148^0 (22 % H_2S) und bei -140^0 (53 % H_2S).

Reaktion mit SO_2 (zu S. 236 und 227). Matthews (Journ. chem. Soc. **1926**, 2270) bestätigte, daß H_2S und SO_2 in trockenem Zustande weder in gasiger noch in flüssiger Form (-78^0) miteinander reagieren. Zahlreiche organische Stoffe, inbesondere Alkohole, vermögen aber die Reaktion des Gasgemisches und — falls sie flüssig bleiben — auch des Flüssigkeitsgemisches hervorzurufen. Keine Wechselwirkung von H_2S und SO_2 tritt ein in Gegenwart von SO_2Cl_2, $POCl_3$, CS_2, CCl_4, Wasserdampf, Benzol, Chloroform, Nitrobenzol.

Fällung von Metallen durch H_2S (zu S. 259ff.). Wenn H_2S auf eine Lösung von 2 Metallen einwirkt, von denen — unter den gegebenen Verhältnissen — das eine (A) als Sulfid ausgefällt, das andere (B) aber — wenn es allein vorhanden wäre — nicht gefällt wird, so beobachtet man vielfach, daß der Sulfidniederschlag AS auch größere Mengen BS enthält. Diese

als „Mitreißen" oder „induzierte Fällung" bezeichnete und analytisch und technisch sehr wichtige Erscheinung ist an mehreren Beispielen von Ruff und Hirsch (Z. anorg. allg. Ch. **146** (1925), 388; **150** (1925), 84; **151** (1926), 81) sowie von Feigl und Mitarbeitern (Z. analyt. Ch. **65** (1924), 25; Z. anorg. allg. Ch. **157** (1926), 251 u. 269) eingehend untersucht worden. Während nun Ruff und Hirsch aus ihren Versuchen die Folgerung ziehen, daß das „Mitreißen" sich im wesentlichen durch Massenwirkung nach der Lehre vom Löslichkeitsprodukt deuten läßt, und daß kolloidchemische Vorgänge (Adsorption), Okklusion, Mischkristall- und Verbindungsbildung nur eine untergeordnete Rolle spielen, vertritt Feigl eine entgegengesetzte Ansicht und glaubt das „Mitreißen" besser durch Bildung von Nebenvalenzverbindungen, Polymerisationen oder ähnlich erklären zu können. — Wo es sich darum handelt, Metalle als Sulfide durch fraktionierte Fällung mit H_2S zu trennen, werden die erwähnten Untersuchungen berücksichtigt werden müssen.

Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2.

Dampfdruck (zu S. 288). Harwey und Schuette (Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 2065) haben den Dampfdruck von S_2Cl_2 zwischen 0^0 und 138^0 bestimmt; die in der folgenden Tabelle zusammengestellten Werte lassen sich durch die Formel darstellen:

$$\log^{10} P_{(mm)} = 7{,}4550 - (1880 \cdot 1/T) \quad (T = \text{abs. Temp.})$$

t^0 C =	0	10	20	31	40	50	59	70	80
P(mm =	3,7	6,4	10,7	18,6	28,0	43,0	60,0	93,0	135,0

t^0 C =	90	100	110	120	130	138
P =	186,4	257,0	351,5	469,7	615,2	760

Als Verdampfungswärme (L) fanden sie 63,9 cal/g oder 8626,5 cal/Mol, also eine wesentlich höhere Zahl als früher angegeben. Aus $K = 0{,}02\ T^2/L$ wird (T = abs. Temp.) für die molare Siedepunktserhöhung $K = 52{,}9$ berechnet.

Hydrolyse (zu S. 292). Von Noack (Z. anorg. allg. Ch. **146** (1925), 239) ist die Zersetzung von S_2Cl_2 durch Wasser und Chlorwasserstoffsäure näher untersucht worden; die Ergebnisse sind bei den Polythionsäuren (S. 548) mitgeteilt. Auch Olin (Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 167) hat sich mit der Hydrolyse von S_2Cl_2 beschäftigt und findet in den Ergebnissen, die mit den älteren Arbeiten im ganzen übereinstimmen, eine Bestätigung der Formel $S = SCl_2$.

Polythionchloride (zu S. 299). Bei der Untersuchung der zeitlichen Änderungen des Siedepunktes von S_2Cl_2 ohne und mit Zusatz von Schwefel finden Ruff und Golla (Z. anorg. allg. Ch. **138** (1924), 33), daß die Beobachtungen sich deuten lassen auf Grund des Auftretens von S_3Cl_2 und S_4Cl_2 (neben S_8) in solchen Lösungen. Beim Auflösen von Schwefel in S_2Cl_2 würden demnach die Gleichgewichte $S_8 + 8S_2Cl_2 \rightleftharpoons 8S_3Cl_2$ und $S_8 + 4S_2Cl_2 \rightleftharpoons 4S_4Cl_2$ auftreten, denen sich des weiteren $2S_3Cl_2 \rightleftharpoons S_4Cl_2 + S_2Cl_2$ anschließt. Die rechnerische Verfolgung dieses Ansatzes ermöglicht die Feststellung der Schwefelmengen, die als solche oder in Form der Polythionchloride vorhanden sind, worüber die folgende Tabelle Auskunft gibt.

g S in 100 g S_2Cl_2 gelöst	Zur Bildung von S_3Cl_2 verbraucht	Zur Bildung von S_4Cl_2 verbraucht	Als S_8 gelöst
2,9	0,36	2,30	0,24
13,0	$<$ 0,30	5,30	7,40
44,0	0,00	7,60	36,40

Eine Stütze findet diese Auffassung darin, daß es Ruff und Golla (Z. anorg. allg. Chem. **138** (1924), 17) gelungen ist, aus $AlCl_3$ und S_2Cl_2 die Verbindung $AlCl_3 \cdot 2\,S_2Cl_2$ und weiter unter Zusatz von Schwefel auch $AlCl_3 \cdot 2\,S_3Cl_2$ und $AlCl_3 \cdot 2\,S_4Cl_2$ herzustellen, allerdings nur in Form weinroter, nicht ganz reiner Flüssigkeiten; ein ähnliches Produkt, $AlCl_3 \cdot 3\,S_3Cl_2$ erhielten sie aus Al und S_2Cl_2. Diese sämtlichen Stoffe verlieren beim Ausziehen mit CS_2 ihr S_2Cl_2 und es hinterbleibt z. B. $AlCl_3 \cdot 2\,S$.

Thionylchlorid, $SOCl_2$. Schmelzpunkt (zu S. 304).

Mayes und Partington (Journ. chem. Soc. **1926**, 2594) fanden für $SOCl_2$ den Schmelzpunkt $-140{,}5^0$ C.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Darstellung (zu S. 309). Unter dem Einfluß von aktiver Kohle vereinigen sich SO_2 und Cl_2 unmittelbar zu Sulfurylchlorid. Da diese Reaktion stark exotherm ist, so muß gekühlt werden, wenn man SO_2Cl_2 flüssig gewinnen will. Die Kühlung wird nun, wie Danneel (Z. angew. Chem. **39** (1926), 1553) ausführt, sehr erleichtert, wenn man den Katalysator, aktive Kohle, in eine Flüssigkeit einbettet, als welche SO_2Cl_2 selbst geeignet ist. Danneel arbeitet zur Darstellung von SO_2Cl_2 im Laboratorium demnach so, daß er in ein durch Wasser oder Kältemischung kühlbares Glasgefäß mit Überlauf SO_2Cl_2 und akt. Kohle bringt und dann das stöchiometrische Gemisch von SO_2 und Cl_2 in die Flüssigkeit einleitet. In dem Maße, wie sich SO_2Cl_2 bildet, fließt es in ein vor Feuchtigkeitszutritt geschütztes Gefäß ab. Je nach dem Grade der Kühlung können die Ausbeuten bis auf 100 Proz. steigen. — Nach dem DRP. 419521 vom 10. I. 1924 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co. soll als Katalysator für die Darstellung von SO_2Cl_2 Graphit Verwendung finden.

In Ergänzung älterer Untersuchungen von anderer Seite hat Durrans (Journ. Soc. Chem. Ind. **45** T. 347; 1926) 80 organische Stoffe auf ihre Wirksamkeit als Katalysatoren der SO_2Cl_2-Bildung untersucht. Unwirksam waren u. a. gesättigte Kohlenwasserstoffe (Pentan, Benzol, Toluol) und Säuren; als wirksam erwiesen sich Limonen, Pinen und besonders Ester, Äther und Ketone.

Thermische Dissoziation (zu S. 314). D. F. Smith (Journ. Am. chem. Soc. **47** (1925), 1862) hat durch Messung der Druckänderungen festgestellt, daß der thermische Zerfall von SO_2Cl_2 unterhalb 280^0 sehr langsam, oberhalb 330^0 sehr schnell erfolgt; bei 320^0 ist der Zerfall eine homogene Gasreaktion erster Ordnung, d. h. eine Reaktion, die sich im Gasraum selbst, nicht an der Gefäßwand abspielt. Bei niedrigeren Temperaturen macht sich die Wandreaktion deutlicher bemerkbar, ohne aber herrschend zu werden.

Chlorsulfonsäure, $SO_2 \cdot OH \cdot Cl$. Darstellung (zu S. 318).

Nach dem Am. Patent 1554870 vom 20. VI. 1923 von Mc Kee und Salls erhält man Chlorsulfonsäure beim Erhitzen von SO_2Cl_2 und H_2SO_4 mit Katalysatoren.

Pyrosulfurylchlorid, $S_2O_5Cl_2$. Darstellung, Eigenschaften (zu S. 322).

Zur Darstellung von reinem Pyrosulfurylchlorid benutzten Grignard und Muret (Compt. rend. **183** (1926), 581 u. 713) die Einwirkung von CCl_4 auf H_2SO_4, die nach

$$CCl_4 + H_2SO_4 = COCl_2 + SO_3HCl + HCl \quad \text{und}$$
$$CCl_4 + 2\,SO_3HCl = COCl_2 + S_2C_5Cl_2 + 2\,HCl$$

vor sich geht, wenn dem Gemisch bei 80⁰ 2 Proz. Infusorienerde zugefügt werden. Das gereinigte Produkt hatte Sdp. (15 mm): 52^0, Sdp. (30 mm): 57^0; bei 760^0 siedet es bei 140^0 unter schwacher Zersetzung. $D_{19} = 1{,}834$; Brechungskoeffizient $n_D^{19} = 1{,}449$. Durch Dampfdichtebestimmungen wurde festgestellt, daß bei 450^0 ein nicht umkehrbarer Zerfall in SO_3, SO_2 und Cl_2 eintritt. Erhitzen unter Rückfluß führt zur Zersetzung in SO_3 und SO_2Cl_2.

Bei Behandlung mit viel Wasser tritt langsam Zerfall ein:

$$S_2O_5Cl_2 + 3\,H_2O \rightarrow 2\,H_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Wird aber nur 1 Mol H_2O auf 1 Mol $S_2O_5Cl_2$ angewendet, so bildet sich unter Erhitzung ein Gas, das SO_2 und Cl enthält, indem die Reaktion

$$S_2O_5Cl_2 + H_2O = 2\,HClO + 2\,SO_2$$

vor sich geht. Diese Zersetzung sowie einige weitere physikalische Messungen führen die Verfasser zu der Konstitutionsformel

```
   O              O
    \\          //
      S — O — S
     /          \
Cl·O              O·Cl,
```

die von den bisherigen Anschauungen weit abweicht.

Thionylbromid, $SOBr_2$ (zu S. 328).

Nach Versuchen von Mayes und Partington (Journ. chem. Soc. **1926**, 2594) ist das aus $SOCl_2$ und HBr gewonnene $SOBr_2$ orangegelb; $D^{15}/_4 = 2{,}698$; $D^{25}/_4 = 2{,}672$; Smp.: -52^0; Kp. (40 mm): 59^0. Mol.-Gew. in Benzol 240 (Theorie 208), also mäßig assoziiert. Mol. Verdampfungswärme $\lambda = 10400$ cal. Oberflächenspannung bei 17^0: 43,71 Dyn./cm. Löslich in Benzol, CS_2, CCl_4, $CHCl_3$. $SOBr_2$ wird von Wasser in der Kälte langsam, in der Hitze schnell zersetzt.

Thionylchlorobromid, SOClBr (zu S. 328).

Das von Besson beschriebene SOBrCl ist nach Mayes und Partington (s. oben $SOCl_2$) ein Gemisch von $SOCl_2$ und $SOBr_2$.

Sulfoxylsäure, H_2SO_2. Bildung (zu S. 331).

Nach Foerster und Mommsen (Ber. D. chem. Ges. **57** (1924), 258) spielt Sulfoxylsäure eine wichtige Rolle bei der Wechselwirkung von H_2S

und SO_2 in Lösung, wenn das letzte im Überschuß ist. Es soll dann die Reaktionsfolge eintreten: 1. $H_2S + H_2SO_3 \rightleftarrows H_2S_2O_2$ (hypothetisch) $+ H_2O$; 2. $H_2S_2O_2 + H_2SO_3 + H_2O \rightarrow 3H_2SO_2$; 3. $2H_2SO_2 \rightarrow H_2S_2O_3 + H_2O$, worüber Näheres bei Polythionsäuren, S. 547 oben, zu finden ist. Ein unmittelbarer Nachweis für die Bildung von H_2SO_2 konnte aber noch nicht geführt werden. — Versuche zur Darstellung des noch unbekannten Anhydrides der Sulfoxylsäure, des Oxydes SO, sind von Staudinger und Kreis (Helv. Act. chim. **8** (1925), 71) angestellt worden, aber ohne Erfolg gewesen.

Schwefeldioxyd, SO_2.

Zähigkeit (zu S. 345). Neue umfangreiche Messungen über diese Größe in einem weiten Temperaturgebiet liegen von Trautz und Weizel (Ann. Phys. [4], **78** (1925), 305), vor; auch auf Gemische von SO_2 und H_2 sind die Bestimmungen ausgedehnt worden.

Löslichkeit in Wasser (zu Seite 375). Sherwood (Ind. and Engin. Chem. **17** (1925) 745) hat die bekannten Werte der Löslichkeit von SO_2 in Wasser, also die Teildrucke von SO_2 über seinen wässerigen Lösungen zusammengestellt und daraus auf graphischem Wege eine Tabelle abgeleitet, die im Auszug hier folgt:

g SO_2 in 1000 g Wasser	Teildrucke von SO_2 in mm Hg						
	0° C	10° C	15° C	20° C	30° C	40° C	50° C
1,0	1,2	1,75	2,2	3,2	4,7	7,5	12,0
5,0	9,9	15,6	19,3	26,0	36,0	87	116
10,0	23,3	37	44	59	79	186	266
25,0	69	105	127	161	216	665	
50	148	226	270	336	452		
100	308	417	474	567	698		
200	646	657					

Löslichkeit in Schwefelsäure und Essigsäure (zu S. 378). Cupr (Publ. Faculté des Sc. de l'Univ. Masaryk 1926; ChZbl. **1926**, II, 174) hat die Löslichkeit von SO_2 in Schwefelsäure von 0—97 Proz. bei 41° und 62°, sowie in Essigsäure von 0—100 Proz. bei 27° bestimmt; die Ergebnisse stimmen mit denen früherer Beobachter überein; das dem Hydrat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ entsprechende Minimum wird allmählich flacher und verschwindet bei etwa 60°.

Lösungswärme (zu S. 380). Stiles und Felsing (Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 1543) bestimmten die Lösungswärme von SO_2-Gas in Wasser in einem Konzentrationsbereich von 2141—75,3 Mole W/1 Mol SO_2 bei 25°. Wird mit A die Anzahl Mole W/Mol SO_2 bezeichnet, so ist die Gesamtlösungswärme in Abhängigkeit von der Konzentration (4911,6 + 1105,2 $\log^{10}$ A) cal/Mol SO_2. Berechnet man hieraus den Wert für 250 Mole Wasser, die von Thomsen benutzte Menge, so erhält man 7561 cal, was mit Thomsens Zahl (7700) gut übereinstimmt. Aus den Werten läßt sich auch die Verdünnungswärme berechnen.

Flüssiges SO_2 als Lösungsmittel (zu S. 364). Die binären Systeme von flüssigem SO_2 mit CCl_4, $SnCl_4$, $SnBr_4$ und $TiCl_4$ haben Bond und

Beach (Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 348) näher untersucht, indem sie die wechselseitige Löslichkeit, kritische Lösungstemperatur usw. ermittelten. Bildung von Verbindungen wurde nicht beobachtet.

Schweflige Säure.

Lichtabsorption (zu S. 374). Eine umfangreiche Untersuchung über die Absorption von SO_2-, $(NH_4)_2S_2O_5$- und $K_2S_2O_5$-Lösungen ist von Dietzel und Galanos (Z. Elch. **31** (1925), 466) durchgeführt worden; sie bewegt sich auf demselben Gebiet, wie die bereits früher besprochene Arbeit von Schaefer (S. 374).

Chemisches Verhalten von SO_2-Gas und H_2SO_3.

Als Oxydationsmittel (zu S. 386). Die oxydierende Wirkung von H_2SO_3 auf verschiedene Metallsalze ist nochmals von Carter (Journ. Soc. chem. Ind. **45** T. (1926), 207) und Wardlaw (Journ. Soc. chem. Ind. **45** T. (1926), 210) beschrieben worden.

Reaktion mit H_2S (zu S. 387) siehe diesen Nachtrag S. 948.

Verhalten des Gases gegen CO und Kohle (zu S. 387). Das Gleichgewicht der Reaktion $2SO_2 + 4CO \rightleftarrows S_2 + 4CO_2$ haben Juschkewitsch und Karshawin (Journ. f. chem. Ind. [russ.] **2** (1926), 474 u. 559; Chem. Zbl. 1926, II, 365) experimentell untersucht; für die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{P^2_{SO_2} \cdot P^4_{CO}}{P_{S_2} \quad P^4_{CO_2}}$ finden sie die folgenden Werte:

Temp:	800^0	900^0	1000^0	1100^0	1180^0
$K \cdot 10^7$:	$4{,}45 \cdot 10^{-5}$	$2{,}81 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-2}$	$5{,}7 \cdot 10^{-1}$	$5{,}44$.

Hiernach wird SO_2 durch CO bei 1180^0 zu 92 Proz., bei 800^0 zu 99 Proz. reduziert. Dieselben Autoren haben auch die Einwirkung von SO_2 auf glühende (Holz-) Kohle untersucht, die mit dem erwähnten Gleichgewicht eng zusammenhängt. Sie fanden bereits bei 800^0 eine sehr große Reaktionsgeschwindigkeit der Reduktion von SO_2, doch trat mehr CO_2 auf, als dem Gleichgewicht entspricht; demnach erfolgt primär die Reaktion $2SO_2 + 2C = 2CO_2 + S_2$ und die CO-Bildung ist ein sekundärer Vorgang.

Verhalten gegen Reduktionsmittel (zu S. 388). Carter und James (Journ. chem. Soc. **125** (1924), 2231) teilen Beobachtungen über rein chemische und elektrochemische Reduktion von H_2SO_3-lösungen mit; in beiden Fällen nehmen sie als primäres Produkt $H_2S_2O_4$ an, die dann sekundär die verschiedenen faßbaren Redaktionsprodukte liefert.

Verhalten gegen Thiosulfat (zu S. 387) siehe bei diesem.

Sulfite.

Lichtabsorption der Lösungen (zu S. 391) siehe diesen Nachtrag, S. 953.

Zersetzung in der Hitze (zu S. 392). Den thermischen Zerfall von $K_2S_2O_5$ und $Na_2S_2O_5$ haben Foerster und Hamprecht (Z. anorg. allg. Chem. **158** (1926), 277) sehr eingehend untersucht. Qualitativ liefern beide Salze dieselben Stoffe, aber in sehr verschiedenen Mengen. Als primäre Produkte des Zerfalls wurden gefunden: S_3O_6'', S_2O_3'', SO_3'', SO_4'' und SO_2,

deren Mengenverhältnis je nach der Temperatur (150°—250°) recht verschieden ist. Die primär gebildeten Stoffe setzen sich weiter nach verschiedenen Reaktionen um, so daß als Endprodukte Sulfate, S und SO_2 auftreten.

Schwefeltrioxyd, SO_3. Bildung (zu S. 393).

Bei der Verbrennung von Schwefeldampf bei 460° fanden Cornog, Dargan und Bender (Journ. Am. chem. Soc. **48** (1926), 2757), daß 3,6 Proz. des verbrannten Schwefels als SO_3, der Rest als SO_2 vorhanden ist; katalytische Wirkungen der Gefäßwände kommen nicht in Betracht.

(Zu S. 401.) Bei der Vereinigung von SO_2 und O_2 fanden Duparc, Wenger und Urfer (Helv. Chim. Acta **8** (1925), 609) an Platin die günstigste Ausbeute bei 432° und an Rhodium bei 610°.

Verbindung $2SO_3 \cdot NO$ (zu S. 416).

Bei Einwirkung von trockenem NO auf SO_3 sowie aus trockenem SO_2 und NO_2 in der Hitze entsteht nach Manchot, König und Reimlinger (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 2672) die genannte Verbindung als weiße, sehr hygroskopische Masse, die bei 180° erweicht, bei 215°—220° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt, und bei 275° (unter 715 mm) siedet; bei Rotglut zerfällt der Dampf nach $(SO_3)_2NO \rightarrow SO_3 + SO_2 + NO_2$. Mit Wasser zerfällt die Verbindung (unter Luftausschluß) nach $(SO_3)_2NO + 2H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + NO$.

Schwefelsäure, H_2SO_4.

Theorie des Bleikammerverfahrens (zu S. 420). Eine kritische Übersicht über die Theorie des Kammerprozesses hat Graire (Chimie et Ind. **16** (1926), 3 u. 181) geliefert.

Manchot (Ber. D. chem. Ges. **59** (1926), 2679) weist nochmals darauf hin, daß die Zusammensetzung der „blauen Säure“, die als Nitrosischwefelsäure H_2SNO_5 in der Theorie des Kammerprozesses eine wichtige Rolle spielt, keineswegs bewiesen sei, wofür er schon früher (Z. angew. Ch. **23** (1910), 2113); **24** (1911), 13 und **25** (1912), 1055) Gründe angegeben habe. Er teilt das Absorptionspektrum der blauen Säure mit, das mit dem von $CuSO_4 \cdot NO$ (sogenanntes Kupfersalz der blauen Säure) nicht übereinstimmt. Raschig (Ber. D. chem. Ges. **60** (1927) 616) bekämpft Manchots Auffassung sehr entschieden.

Gewinnung aus Gips. Vorschläge und Versuche, den Schwefelgehalt des einheimischen Gipses als Rohstoff für Sulfate und Schwefelsäure zu verwenden, sind in großer Zahl seit langen Jahren gemacht worden; aber erst in neuerer Zeit sind technische Erfolge nach dieser Richtung erzielt worden, Einmal gelang es, die Schwefelsäure des Gipses durch Umsetzung mit Ammoniumcarbonat (s. S. 486) unmittelbar zu gewinnen; dann aber wurde auch ein rationeller Weg zur Herstellung von SO_2 — und also von H_2SO_4 — aus Gips aufgefunden. Wenn ein Gemisch von Gips, Kohle und Silicat (Tonschiefer) in bestimmten Verhältnissen im Drehofen auf 1400° erhitzt wird, so entweicht mit den Heizgasen das SO_2 und andererseits wird ein brauchbarer Portland-Zementklinker gewonnen. Das Verfahren — also eine Verbindung von Schwefelsäure- und Zementfabrikation — ist im Großbetriebe

durchgeführt und ist wirtschaftlich aussichtsreich. Ein Bericht darüber von W. J. Müller (Z. angew. Chem. **39** (1926), 169) enthält auch die ältere Literatur. — Einen anderen Weg zur Ausnützung der Gipsschwefelsäure hat neuerdings Neumann (Z. angew. Ch. **39** (1926), 1537) vorgeschlagen; er will Gips durch die aus dem Hochofen abfließende sehr heiße Schlacke zersetzen und gibt Daten, die die Durchführbarkeit der Reaktion erkennen lassen; auch dieser Aufsatz enthält ältere Literatur und weitere für das Problem wertvolle Versuchsdaten.

Spezifische Wärme der Lösungen (zu S. 441). Von Agde und Holtmann (Z. anorg. allg. Chem. **158** (1926), 316) sind die spez. Wärmen (c) von Schwefelsäurelösungen — in Schritten von je 1 Proz. — zwischen 45° und 25° neu bestimmt worden; ein Auszug ihrer Tabelle folgt:

Proz. H_2SO_4	1	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
c	0,990	0,918	0,839	0,760	0,680	0,606	0,535	0,473	0,424	0,380	0,338.

Elektrisches Leitvermögen (zu S. 443). Ausführungen hierzu vom Standpunkt der Kolloidchemie sind zu finden bei M. H. Fischer und Hooker (Kolloid.-Z. **40** (1926), 303).

Dampfdruck (zu S. 463). Thomas und Barker (J. ch. S. **127** (1925), 2820) haben (in Ergänzung der bereits mitgeteilten Versuche von Thomas und Ramsay) die Teildrucke von H_2O und H_2SO_4 über Schwefelsäuren von 89,2%—99,2% zwischen 180° und 295° gemessen. Sowohl die Teildrucke wie der Gesamtdruck lassen sich durch die Formeln

$$\log^{10} p = \alpha - \frac{\beta}{T} - \gamma \log T$$

gut zur Darstellung bringen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Konstanten dieser Formel für die Teildrucke ($p_1 = p_{H_2SO_4}$, $p_2 = p_{H_2O}$) und die Gesamtdrucke P.

% H_2SO_4		α	β	γ
99,23	p_1	— 20,0946	1695,86	— 9,3427
98,1	p_1	8,2878	4319,7	— 0,5166
	p_2	20,7109	5415,31	3,6353
	P	10,8170	4518,21	0,2571
95,1	p_1	—106,5692	—4828,25	—36,2945
	p_2	22,4406	4541,0	4,2726
	P	8,4658	3516,97	— 0,1707
91,26	p_1	48,2388	7026,67	12,4310
	p_2	65,2394	7354,24	17,8856
	P	66,8040	7483,28	18,3659
89,25	p_1	75,5303	8529,90	21,4699
	p_2	— 32,5120	216,85	—13,144
	P	— 33,5235	155,653	—13,4453

Löslichkeit von Stickoxyd (zu S. 475). Manchot, König, Reimlinger (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 2676) bestätigten neuerdings, was schon aus früheren Versuchen hervorging, daß die Absorption von NO in

Schwefelsäurelösungen durch ein Minimum bei etwa 68 Proz. H_2SO_4 geht. Ein Auszug aus der mitgeteilten Tabelle folgt:

gH_2SO_4 in 100 g Lsg.	0	8,8	28	48	66,5	88,3	90,4	92,4	95,9
Von 100 g Lösungsmittel werden bei 0° aufgenommen ccm NO	7,38	6,5	4,5	2,9	1,9	2,0	2,4	2,5	4,2

Eine Erklärung für dies Verhalten ergibt sich aus der Bildung der Verbindung $2SO_3 \cdot NO$ (s. oben), die erst bei stärkeren Konzentrationen in merkbarer Menge auftritt.

System: Schwefelsäure—Natriumsulfat—Wasser. Die Gleichgewichtsverhältnisse dieses Systems haben Faust und Esselmann (Z. anorg. allg. Chem. **157** (1926), 290) zwischen 0° und 82,5° festgestellt.

Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ (zu S. 477).

Molekelgewichtsbestimmungen mit $H_2S_2O_7$ als Lösungsmittel hat R. Auerbach (Z. phys. Chem. **121** (1926), 337) ausgeführt; er fand für flüssiges $H_2S_2O_7$ die spez. Wärme 0,294; aus der Schmelzwärme $17,9 \pm 0,9$ cal berechnete er die molare Gefrierpunktserniedrigung $K = 10,50$ (vgl. hierzu auch S. 514).

Sulfate (zu S. 489).

G. Marchal (Journ. Chim. phys. **22**, 413, 493, 559; **23** (1926), 38) hat seine bereits angeführten Untersuchungen über die Zersetzung (Dampfspannung) von Sulfaten in der Hitze fortgesetzt.

Sulfopersäure, H_2SO_5. Darstellung (zu S. 507).

Vallance (J. Soc. Ind. **45**, T. 66; 1926) gibt für die Herstellung von Caros Reagenz eine von der früher erwähnten abweichende Vorschrift: 20 g $K_2S_2O_8$-pulver werden in gekühlter Schale mit 13 ccm konzentrierter H_2SO_4 15 Minuten verrieben, dann nach 50′ auf 50 g gekühltes Eis gegossen und die Lösung langsam mit K_2CO_3-Lösung neutralisiert. Die so hergestellten Flüssigkeiten enthalten 100—110 g $KHSO_5$ im Liter.

Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$. Bildung und Zerfall (zu S. 515ff.).

Nach einer umfangreichen Untersuchung von Foerster und Vogel (Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926), 161) über das Verhalten der schwefligen Säure zu Thioschwefelsäure muß die früher (S. 516) dargelegte Auffassung, ein Gleichgewicht $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HSO_3' + S$ könne wegen der Bildung von Polythionsäuren nicht eintreten, etwas abgeändert werden. In der Tat konnte gezeigt werden, daß dies Gleichgewicht sich ausbildet, aber wegen der sekundären Bildung von Polythionsäuren kann es nicht bestehen bleiben. Unter bestimmten Bedingungen (bei Einwirkung von Essig- oder Ameisensäure auf Thiosulfate) gelang es sogar, die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $S_2O_3'' + H^{\cdot} \rightleftarrows HSO_3' + S$, nämlich $K = \frac{C_{S_2O_3''} \cdot C_{H^{\cdot}}}{C_{HSO_3'}} = 1,3 \times 10^{-2} (11^0)$ an-

genähert zu ermitteln. — Die früher (S. 515) erwähnten Beobachtungen von Gil und Beato konnten bestätigt werden. Die weiteren Ergebnisse von Foerster und Vogel über die Bildung der Komplexe $[(S_2O_3)SO_2]''$ in mit SO_2 versetzten Thiosulfatlösungen sowie über die Bildung und Umwandlung der Polythionsäuren sind bereits bei diesen (S. 551) besprochen worden.

(Zu S. 519): Die mehrfach beschriebenen, wenig übersichtlichen Bildungsweisen von Thiosulfat aus Sulfiden und Sulfiten sind durch Foerster und Mommsen (Ber. D. Chem. Ges. **57** (1924), 258) wesentlich geklärt worden. Für die auf S. 542ff. näher besprochene Reaktion zwischen H_2S und SO_2 in wässeriger Lösung, die letzten Endes zu Polythionsäuren führt, werden nach neueren Untersuchungen die folgenden Zwischenreaktionen angenommen:

1a) $H_2S + H_2SO_3 \rightarrow H_2S_2O_2 + H_2O$ oder 1b) $HS' + HSO_3' \rightarrow S_2O_2'' + H_2O$
2a) $2\,H_2S_2O_2 + 2\,H_2SO_3 + 2\,H_2O \rightarrow 6\,H_2SO_2 \rightarrow 3\,H_2S_2O_3 + 3\,H_2O$ oder
2b) $2\,S_2O_2'' + 2\,HSO_3' \rightarrow 3\,S_2O_3'' + H_2O$.

Das hypothetische $H_2S_2O_2$ sowie die angenommene Sulfoxylsäure konnten allerdings noch nicht gefaßt werden und auch $H_2S_2O_3$ war unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht nachweisbar, weil sie unter dem Einfluß der $H^{\cdot}$-Ionen in Pentathionsäure umgewandelt wird. Wenn diese Reaktion aber durch Herabsetzung der $H^{\cdot}$-Konzentration vermieden wird, so muß S_2O_3'' in merklichen Mengen nach den Gleichungen 1b) und 2b) auftreten, wenn HS' (also Hydrosulfid) und HSO_3' (also Bisulfit) auf einander einwirken. Foerster und Mommsen haben nun gefunden, daß in der Tat eine sehr glatte, fast quantitative Umsetzung nach der Gleichung

$$2\,NaSH + 4\,NaHSO_3 \rightarrow 3\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O$$

stattfindet, wenn das Verhältnis $2\,NaSH : 4\,NaHSO_3$ genau eingehalten wird. Es ist nicht einmal notwendig, NaSH mit $NaHSO_3$ als solche miteinander in Reaktion zu bringen, sondern die Thiosulfatbildung erfolgt auch, wenn man in Alkalisulfidlösung SO_2 oder in Alkalibisulfitlösung H_2S einleitet. In diesen Fällen bleiben aber Nebenreaktionen nur dann aus, wenn das oben angegebene Verhältnis $NaSH : NaHSO_3 = 1 : 2$ vorhanden ist. Demnach geht man (bei Einleiten von SO_2) von einer Lösung $2\,NaOH + 2\,Na_2S$ oder (beim Einleiten von H_2S) von einer Lösung $NaHSO_3 + Na_2SO_3$ aus, die der angegebenen Forderung entsprechen.

Die Thiosulfatgewinnung aus $NaHSO_3$ und Na_2S oder aus SO_2 und alkalischer Sulfidlösung ist bereits vor der Untersuchung von Foerster und Mommsen beschrieben von Destrée & Co. (DRP. 208633 (1909) und von Chem. Fabrik Griesheim-Elektron (DRP. 380756 (1921), während die Reaktion zwischen H_2S und Alkalibisulfit im englischen Patent 197898/1923 von der Rhenania, Verein Chemischer Fabriken A.-G. und F. Rüsberg behandelt wird.

Titerbeständigkeit (zu S. 525). Daß biologische Vorgänge an den Titeränderungen von Thiosulfatlösungen beteiligt sein können, ist bereits früher von Topf (Z. analyt. Chem. **26** (1887), 137) und Kolthoff (Pharm. Weekbl. **56** (1919) 878 und Z. analyt. Chem. **60** (1921) 344) ausgesprochen worden. Nach Mayr (Z. analyt. Chem. **68** (1926), 274) ist die Titerverände-

rung in erster Linie durch den Lebensprozeß der Thiobakterien bedingt, dem die Reaktionsfolge: $S_2O_3'' \rightarrow S + SO_3''$ und $SO_3'' + O \rightarrow SO_4''$ als Energiequelle für die CO_2-Assimilation dient. Schulek (Z. analyt. Chem. **68** (1926) 387) konnte in Thiosulfatlösungen etwa 20 verschiedene Bakterienarten nachweisen, die den Titer in sehr verschiedener Weise beeinflussen.

Dithionsäure, $H_2S_2O_6$, und Dithionate.

Löslichkeit der Dithionate (zu S. 539). Von de Baat (Rec. trav. chim. Pays-Bas. **45** (1926), 237) sind die Gleichgewichte von Barium-, Strontium- und Calciumdithionat mit Wasser und Alkohol sowie von zahlreichen Systemen aus zwei Dithionaten und Wasser bei verschiedenen Temperaturen untersucht worden.

Analyse (zu S. 541). Der Nachweis der Dithionate erfolgt auf Grund ihres Zerfalls in SO_4'' und SO_2; während die Dithionatlösung an sich nicht durch $Ba^{\cdot\cdot}$ gefällt wird, tritt nach Kochen mit Säuren, wobei SO_2 entweicht, die $Ba^{\cdot\cdot}$-Fällung ein. Um Dithionat neben Sulfat nachzuweisen wird SO_4'' zuerst mit $Ba^{\cdot\cdot}$ ausgefällt und das Filtrat in der angegebenen Weise behandelt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Dithionate führt man S_2O_6'' in alkalischer Lösung durch H_2O_2 oder Brom in SO_4'' über.

Die maßanalytische Bestimmung erfolgt nach Ashley (Z. anorg. Chem. **51** (1906), 116) und Fischer und Classen (Z. angew. Chem. **35** (1922), 198), indem man die Dithionatlösung mit Schwefelsäure kocht und das entweichende SO_2 in gemessenen Mengen Jodlösung auffängt.

Bromometrisch bestimmen Mayr und Szentpály-Peyfuß (Z. anorg. allg. Chem. **131** (1924), 203) Dithionate, indem sie mit saurer Bromatlösung siedend oxydieren und das entweichende — nicht zur Oxydation verwendete Brom — in KJ-Lösung auffangen und dann messen. Dieselben Verfasser haben ein Verfahren zur Bestimmung von Dithionsäure, Schwefligsäure und Thioschwefelsäure nebeneinander ausgearbeitet, das darauf beruht, daß in der Kälte Dithionsäure nicht durch Bromat-Bromidgemisch oxydiert wird.

Über die Untersuchung technischer Dithionate haben Litterscheid und Löwenheim (Chem. Z. **48** (1924), 881) Angaben gemacht.

Selen

(Jul. Meyer.)

(Zu Seite 686): Eine nähere Beschreibung des **Schwefelselens** von Vulcano bringt Quercigh (Rend. Acc. Scien. Fis. e Mat. Neapoli [3] **31** (1925), 65).

(Zu Seite 687): Stahl (Chem.-Ztg. **50** (1926), 280) extrahiert den Bleikammerschlamm mit rauchender Schwefelsäure und erhält beim Einleiten von SO_2 ein sehr reines **Selen.** In ähnlicher Weise geht auch Littman (Chem.-Ztg. **50** (1926), 704) vor. Er fällt das gelöste Selen aus der rauchenden Schwefelsäure einfach durch Verdünnen mit Wasser. Ferner schlägt Littman vor, das Selen mit rauchender Salpetersäure zu oxydieren und das so entstandene SeO_2 durch SO_2 zu reduzieren. Nach dem DRP. 426699 der Mansfeld A.-G. kann man Selen aus seinen Erzen durch Erhitzen mit Natriumhydrosulfat auf über 700^0 unmittelbar abdestillieren. Auch Anodenschlamm soll sich in dieser Weise aufarbeiten lassen.

(Zu Seite 689): Crocker (Ind. and Eng. Chem. **17** (1925), 163) weist auf die Verwendung von Selen und seinen Verbindungen als Flammenschutzmittel hin.

Mit der Verwendung von Selen zum Tonen photographischer Papiere beschäftigen sich die DRP. 403588 und 422297.

Lougee und Hopkins (Ind. and Eng. Chem. **17** (1925), 456) wollen Polyselenide und $Na_2Se_2O_3$ sowie kolloides Selen als Pflanzenschutzmittel zum Spritzen verwenden.

(Zu Seite 691): Nach Bergstrom (Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926), 146, 2319) vereinigt sich Selen in flüssigem Ammoniak mit Lithium, Natrium und Kalium zu Polyseleniden, mit Cyaniden zu Selenocyaniden. Auch mit Natriumamid und anderen Metallamiden setzt es sich in flüssigem NH_3 um.

(Zu Seite 703): Miller (Journ. Opt. Soc. Amer. **10** (1925), 621) hat die optischen Konstanten von Selenkristallen für Wellenlängen zwischen 3000 und 5000 Å gemessen. Stand die optische Achse der Kristalle parallel zur Einfallebene des geradlinig polarisierten Lichtes, so lag der Absorptionskoeffizient k_1 zwischen 0,47 und 0,60, der Brechungsindex n_1 zwischen 3,4 und 4,4 und das Reflexionsvermögen R_1 zwischen 0,38 und 0,46. Stand die optische Achse senkrecht, so war $k_2 = 0{,}57 - 0{,}93$, $n_2 = 2{,}3 - 3{,}1$ und $R_2 = 0{,}34 - 0{,}47$.

(Zu Seite 708): Nach Auerbach (Zeitschr. physik. Chem. **121** (1926), 337) löst sich nichtmetallisches Selen in Pyroschwefelsäure mit grüner Farbe auf. Aus der Gefrierpunkterniedrigung ergiebt sich das Mol.-Gew. Se_2. Suspensionen der verschiedenen Selenmodifikationen in Pyroschwefelsäure wandeln sich bei 130⁰ in das metallische Selen um, was an dem Farbenumschlag erkannt werden kann. Hierbei erfolgt unter Wärmeentwicklung ein Umbau des Molekülgitters Se_2 in das Atomgitter. Das gelöste metallische Selen soll atomaren Charakter besitzen.

(Zu Seite 709): Mondain und Monval (Compt. rend. **182** (1926), 1465) stellen fest, daß sich glasiges Selen bei 90^0, rotes kristallinisches Selen bei 130^0 unter Wärmeentwicklung in metallisches Selen umwandeln. Die Umwandlungswärme des glasigen in das metallische Selen beträgt bei 130^0 13,5 cal/g, die des roten in das metallische Selen bei 150^0 aber nur 2,2 cal/g. Die Verfasser bestimmen außerdem noch die spezifischen Wärmen und die Abkühlungskurven der verschiedenen Formarten des Se.

(Zu S. 717): McAmis und Felsing (Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 2633) haben die Löslichkeit des **Selenwasserstoffs** in Wasser und in Jodwasserstoffsäure bestimmt. Sie geben die Löslichkeit in Wasser durch die Gleichung $S = 31\,940{,}93 - 175{,}37\,T + 0{,}25\,T^2$ wieder, wo S die Löslichkeit in ccm H_2Se im Liter Wasser unter 760 mm H_2Se bedeutet. Die Lösungswärme berechnen sie zu 2431 cal bei 25^0.

(Zu Seite 722): Lenher und Kao (Journ. Amer. Chem. Soc. **48** (1926), 1550) geben eine zusammenfassende Beschreibung der Eigenschaften des **Selenchlorürs**.

(Zu Seite 728): Julien (Journ. Amer. Chem. Soc. **47** (1925), 1799) bestimmt das elektrische Leitvermögen des trocknen **Selenoxychlorids** bei 25^0 zu $2{,}0\,(\pm 0{,}3) \cdot 10^{-5}$ rez. Ohm.

(Zu Seite 729): Kaufmann und Kögler (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 128) haben durch Einwirkung von Bleitetraacetat auf Kaliumselenocyanid **Selenocyan** $(SeCN)_2$ dargestellt, das sich in Wasser leicht hydrolysiert:

$$2\,(SeCN)_2 + 3\,H_2O = H_2SeO_3 + HCN + 3\,HSeCN.$$

Die freie Selenocyanwasserstoffsäure zerfällt rasch unter Se-Abscheidung. Beim Erhitzen von Selenocyan in Schwefelkohlenstoff scheiden sich allmählich stark doppelbrechende Kristalle von Dicyantriselenid oder besser Selendiselenocyanid $Se(SeCN)_2$ ab.

(Zu Seite 733): Das Oxydationspotential **SeO_2/Se** haben Carter, Butler und James (Journ. Chem. Soc. Lond. **1926**, 930) zu bestimmen versucht. Die Ergebnisse sind nicht genügend eindeutig und klar.

(Zu Seite 733): Nach Jul. Meyer und M. Langner (Berl. Ber. **60** (1927), 285) schmilzt das farblose **Selendioxyd** im geschlossenen Röhrchen zu einer orangegelben Flüssigkeit. In konz. Selensäure und konz. Schwefelsäure löst sich farbloses SeO_2 zu einer gelblichen Lösung.

(Zu Seite 734): Nach Prideaux und Millott (Journ. Chem. Soc. Lond. **1926**, 167) absorbiert trocknes Selendioxyd trockenen Fluorwasserstoff sehr schnell unter Bildung einer farblosen, leicht beweglichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit, die Glas nur wenig angreift. Beim Destillieren bleibt ein Produkt zurück, dem ungefähr die Zusammensetzung $SeO_2 \cdot 5\,HF$ zukommt.

(Zu Seite 735 und 742): Über die Konstitution der selenigen und der Selensäure als echte Säuren und als Pseudosäuren hat sich Karve (Quarterly Journ. Indian Chem. **2** (1925), 128) geäußert.

(Zu Seite 741): Julius Meyer und A. Pawletta (Berl. Ber. **60** (1927), 985) konnten bei der Nachprüfung des Verfahrens von Baker und Worsley kein **Selentrioxyd** erhalten, sondern nur Gemische von Selendioxyd und Selenchloriden, deren Se-Gehalt häufig in der Nähe des Se-Gehaltes von SeO_3 lag.

(Zu Seite 743): Durch Einwirkung von **Selensäure** auf Toluol haben bereits Doughty und Elder (8. Internat. Congress Applied Chem. 1912, **6**, 93) die o-, m- und p-Toluolselensäuren erhalten.

(Zu Seite 751): Julius Meyer und W. Gulbins (Ber. D. Chem. Ges. **59** (1926), 456) haben durch Reduktion von Nitrosylselensäure die blaue **Nitrosiselensäure** dargestellt.

(Zu Seite 761): Julius Mai (Berl. Ber. **59** (1926), 1888) stellt **Tetraphosphortriselenid** P_4Se_3 dar, indem er 1 g farblosen Phosphor in wenig CS_2 löst und das Filtrat in eine Mischung von 2 g gefällten Se in 10 g Naphthalin fließen läßt. Man erwärmt im CO_2-Strom, bis der CS_2 verdampft ist, und dann bis zum Sieden des Naphthalins. Nach dem Erkalten wird durch CS_2 und Petroläther orangerotes P_4Se_3 ausgefällt. Auch Tetralin ist als Lösungsmittel geeignet.

P_4Se_3 schmilzt bei 242° zu einer dunkelroten Flüssigkeit. Das feste P_4Se_3 tritt wahrscheinlich in zwei Modifikationen auf.

Sachregister*).

*) Kursivdruck wird im Alphabet nicht berücksichtigt.





